ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

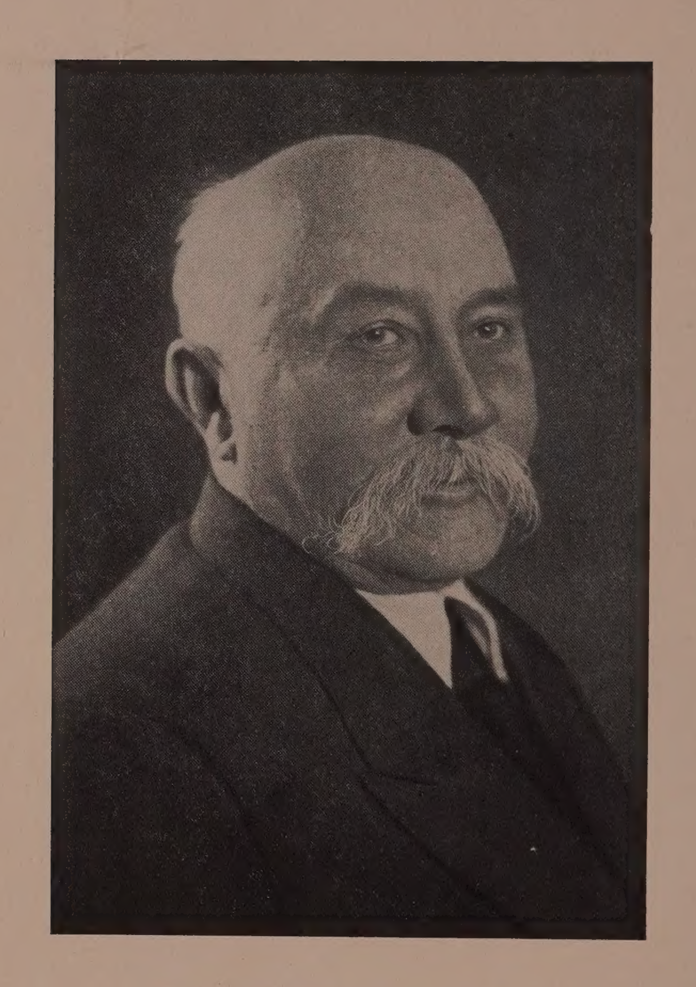
3

МАЙ–ИЮНЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1955

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14
Отделение химических наук



Член-корреспондент АН СССР,
действительный член АН УССР

А. В. ДУМАНСКИЙ

Глубокоуважаемый Антон Владимирович!

Отделение химических наук Академии наук СССР и редакция журнала «Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук» горячо поздравляют Вас в день Вашего славного юбилея — 75-летия со дня рождения.

Весь свой творческий путь Вы посвятили работе в области коллоидной химии, являясь ее основоположником, пропагандистом и успешным продолжателем. Вами создана советская школа химиков-коллоидников. Вы являетесь организатором и бессменным редактором «Коллоидного журнала».

Ваша научная, организационная и педагогическая деятельность внесла большой и ценный вклад в дело развития советской науки.

Желаем Вам, дорогой Антон Владимирович, еще многих лет бодрости и здоровья и плодотворного труда на благо нашей любимой Родины.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 3

Л. И. АВРАМЕНКО, Р. В. КОЛЕСНИКОВА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ АТОМОВ И РАДИКАЛОВ

Детальное изучение механизма конкретных химических реакций, протекающих через промежуточные стадии с участием радикалов и атомов, важно не только для понимания самого процесса химического превращения, но существенно также и при решении практических задач. Существующие представления о механизме химических превращений через радикалы, например процессов окисления, недостаточны. Так, в литературе [1—9] известны различные точки зрения на процессы образования перекисей и альдегидов при окислениия углеводородов. Одни авторы считают перекиси первичными продуктами окисления, а спирты и альдегиды — вторичными; другие авторы считают и перекиси и альдегиды продуктами, образующимися параллельно и независимо друг от друга.

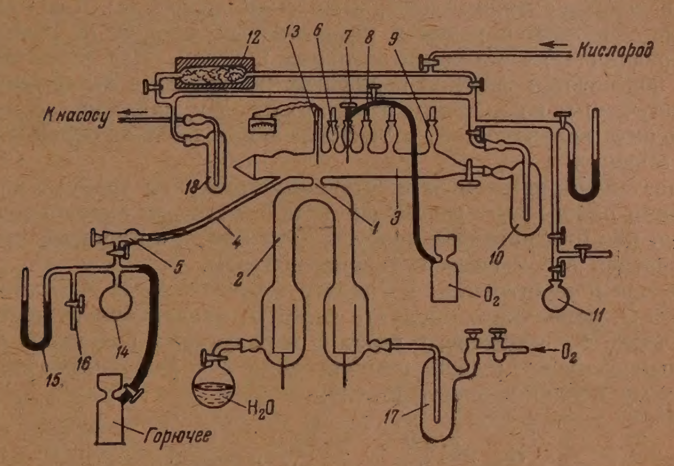
Таким образом, самого по себе представления о том, что реакция протекает через образование атомов и радикалов, еще недостаточно для того, чтобы понять и количественно описать конкретный механизм сложной реакции. Необходимо экспериментальное доказательство существования в зоне реакции тех или иных радикалов. Мало того, необходимо знать элементарные реакции, в которые способны вступать радикалы, а также константы скоростей элементарных реакций. Однако наличие большого числа известного рода трудностей препятствует широкому изучению элементарных реакций атомов и радикалов. Трудности изучения определяются разными причинами. Одной из главных причин является малое время жизни атомов и радикалов. Последнее обстоятельство приводит к тому, что для изучения реакций атомов и радикалов требуются специальные методы.

В наших работах по изучению элементарных реакций атомов кислорода и водорода мы нашли метод, при помощи которого об элементарных реакциях атомов можно судить по конечным продуктам реакции. Конечные продукты значительно легче поддаются измерению. Однако, чтобы по конечным продуктам судить о наличии конкретных элементарных реакций, нужно прежде всего знать последовательность этих реакций, так как часто один и тот же конечный продукт может получаться как в результате одного элементарного акта, так и нескольких, следующих друг за другом.

Нами предлагается метод, позволяющий опытным путем определять последовательность элементарных реакций по поведению конечных продуктов реакции. Этот метод иллюстрируется на реакциях атомного кислорода с различными веществами. Применимость метода не ограничивается реакциями только атомов кислорода, а может быть распространена на любые атомы и радикалы.

Схема установки, на которой проводились опыты, изображена на фиг. 1. Вся установка изготовлена из молибденового стекла. На этой установке атомный кислород можно было получать либо из паров воды, либо из молекулярного кислорода, пропуская соответствующую струю через разрядную трубку *2*, конусообразное сопло *1* (имевшее длину 30 мм

и диаметры у разрядной трубки — 1,5 мм, а у реакционного сосуда — 5 мм) и реакционный сосуд *3*. Такое устройство позволяло при линейных скоростях струи от 300 до 800 см в секунду впускать в реакционный сосуд горючее в широких интервалах концентраций и без малейших признаков диффузии горючего в разряд. Диффузия горючего в разряд легко



Фиг. 1. Схема установки: *1* — конусообразное сопло; *2* — разрядная трубка; *3* — реакционный сосуд; *4* — капилляр; *5* — кран-вентиль; *6*, *7*, *8* и *9* — взаимозаменяемые шлифы для ввода добавок; *10* — съемная ловушка; *11* — перепускной сосудик; *12* — трубка с гопкалитом; *13* — термопара; *14* — калиброванная колба; *15* — манометр; *16* — отросток для хранения жидких горючих; *17* — ловушка для осушения подаваемых газов (O_2 и H_2); *18* — съемная ловушка

обнаруживается визуально по изменению цвета разряда у сопла. Подача горючего производилась через капилляр *4*, впаянный внутрь реакционного сосуда *3*. Регулировка подачи горючего производилась при помощи крана-вентиля *5*. Кран-вентиль оказался очень удобным приспособлением для регулировки газовой струи. Он заменяет собой набор любого числа тонких капилляров разного диаметра. Горючие газы хранились в газометре и перед опытом впускались в калиброванную колбу *14*. При помощи колбы *14* и манометра *15* производились измерения расхода газа. Конденсируемые в жидком воздухе продукты реакции собирались в съемной ловушке *10*. Окись углерода определялась при помощи окисления на гопкалите *12*, помещенном на пути струи после ловушки *10*, с последующим вымораживанием CO_2 в ловушке *18*. Взаимозаменяемые шлифы *6*, *7*, *8*, *9* служили для ввода добавок O_2 (или любого другого нужного газа) в разные места зоны реакции. Сосудик *11* служил для разделения и отбора газообразных продуктов, куда они собирались из ловушки *10* вымораживанием.

Заметим, что если на такой установке получать атомный кислород из паров воды [10], то атомный кислород в этом случае получается практически без примесей молекулярного. Это вытекает из того, что добавление в зону реакции молекул кислорода приводит к появлению новых продуктов или к увеличению некоторых продуктов, получающихся и без добавок кислорода. Появление или увеличение продуктов свидетельствует о том, что в зоне реакции есть радикалы, которые при реакции с молекулой кислорода приводят к образованию этих продуктов. Использование указанного обстоятельства является очень важным в нашем методе определения последовательности элементарных реакций.

Чтобы в дальнейшем не было путаницы в терминологии, необходимо дать некоторые определения. Под первичными реакциями понимаются реакции исходного активного центра (атома кислорода) с исходным горючим или исходного радикала с молекулой кислорода. Под квадратичными реакциями понимаются реакции первичных продуктов (молекул и радикалов) с исходным активным центром (атомом кислорода). Под кубичными реакциями понимаются реакции квадратичных продуктов реакции (молекул и радикалов) с исходным активным центром. Под вторичными реакциями понимаются реакции первичных (не путать с исходными) радикалов, полученных в первичных реакциях с молекулярными соединениями без свободных валентностей, а также реакции распада первичных радикалов и молекул.

Следовательно, первичные и вторичные продукты требуют для своего образования одного акта взаимодействия с исходным активным центром, в то время как квадратичные требуют двух актов, а кубичные трех актов взаимодействия с исходным активным центром.

Обозначая концентрации: исходного вещества через A, атомов кислорода через O, первичного продукта через B, квадратичного через D, кубичного через F, вторичного через C и различных радикалов через R, а константы соответствующих реакций через K с различными индексами, общую схему можно написать в виде:

$$O + A \xrightarrow{K_1} \begin{cases} B & K_1'' \\ B_1 + R & K_1' \end{cases} \quad \text{первичные}$$

$$R + O_2 \xrightarrow{K_2} C + R_1 \quad K_2' \quad \text{вторичные}$$

$$O + B\,(\text{или } C) \xrightarrow{K_4} \begin{cases} D & K_4' \\ D_1 + R_2 & K_4'' \end{cases} \quad \text{квадратичные}$$

$$O + D \xrightarrow{K_3} \begin{cases} F & K_3'' \\ F_1 + R_3 & K_3'' \end{cases} \quad \text{кубичные}$$

$$O + O + M \xrightarrow{K'M} O_2 + M$$

$$O + \text{стенка} \xrightarrow{K_0}$$

Исходя из этой общей схемы, можно составить кинетические уравнения для A, B, C, D, F' и O. Эти уравнения следующие:

$$\frac{dA}{dt} = -K_1(A)(O)$$

$$\frac{dB}{dt} = K_1^i(A)(O) - K_4(B)(O)$$

$$\frac{dC}{dt} = K_2^i(R)(O_2) - K_4(C)(O)$$

$$\frac{dD}{dt} = K_4^i(B)(O) - K_3(D)(O)$$

$$\frac{dF}{dt} = K_3^i(D)(O)$$

$$-\frac{d(O)}{dt} = K_1(O)(A) + K_4(O)(B) + K_3(O)(D) + K_M(O)^2 + K_0(O)$$

Из совместного решения этих уравнений с применением граничных условий, что при $A = A_0$; $(O) = (O)_0$; $B = D = C = F = 0$ и при $A = A_к$; $B = B_к$; $D = D_к$; $F = F_к$; $C = C_к$ и $(O)_к = 0$ получаем выражения интересующих нас величин B, C, D, F и O как функции A.

Для первичного продукта B, реагирующего с атомным кислородом, получено выражение в виде:

$$B_{\text{к}} = \frac{K_1^i}{K_1 - K_4} A_0 \left(\alpha^{\frac{K_4}{K_1}} - \alpha\right). \tag{1}$$

Через $B_{\text{к}}$ обозначена конечная концентрация (концентрация в конце зоны реакции) первичного продукта, через A_0 — начальная концентрация исходного вещества, а через α — отношение $\frac{A_{\text{к}}}{A_0}$. Для вторичного продукта C получено выражение, подобное (1):

$$C_{\text{к}} = \frac{K_1^i K_2^i}{K_2 (K_1 - K_4)} A_0 \left(\alpha^{\frac{K_4}{K_1}} - \alpha\right). \tag{2}$$

где $C_{\text{к}}$ — конечная концентрация вторичного продукта.

Для квадратичного продукта D получено выражение в виде:

$$D_{\text{к}} = \frac{K_4^i K_1^i}{K_1 - K_4} A_0 \left[\left(\frac{1}{K_4 - K_3} - \frac{1}{K_1 - K_3}\right) \alpha^{\frac{K_3}{K_1}} - \frac{1}{K_4 - K_3} \alpha^{\frac{K_4}{K_1}} + \frac{\alpha}{K_1 - K_3}\right], \tag{3}$$

где $D_{\text{к}}$ — конечная концентрация квадратичного продукта.

Для кубичного продукта F, не реагирующего далее с атомным кислородом, получено выражение в виде:

$$F_{\text{к}} = \frac{K_4^i K_1^i}{K_4 - K_1} A_0 \left[\left(\frac{1}{K_4 - K_3} - \frac{1}{K_1 - K_3}\right)\left(\alpha^{\frac{K_3}{K_1}} - 1\right) - \frac{K_3}{K_4 (K_4 - K_3)}\left(\alpha^{\frac{K_4}{K_1}} - 1\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{K_3}{K_1 (K_1 - K_3)} (\alpha - 1)\right], \tag{4}$$

где $F_{\text{к}}$ — конечная концентрация кубичного продукта.

Связь величин α и A описывается формулой вида:

$$A_0 = \frac{-\frac{K_0}{K_M} + \left[(O)_0 + \frac{K_0}{K_M}\right] \alpha^{\frac{K_M}{K_1}}}{(a + б + в)\, \alpha^{\frac{K_M}{K_1}} - a\alpha - б\alpha^{\frac{K_4}{K_1}} - в\alpha^{\frac{K_3}{K_1}}}, \tag{5}$$

где $(O)_0$ — начальная концентрация атомов кислорода

$$a = \frac{K_1}{K_1 - K_M} + \frac{K_1 K_4}{(K_4 - K_1)(K_1 - K_M)} - \frac{K_1 K_3 K_4}{(K_4 - K_1)(K_1 - K_3)(K_1 - K_M)};$$

$$б = \frac{K_1 K_3 K_4}{(K_4 - K_1)(K_4 - K_3)(K_4 - K_M)} - \frac{K_1 K_4}{(K_4 - K_1)(K_4 - K_M)};$$

$$в = \frac{K_1 K_3 K_4}{(K_4 - K_1)(K_1 - K_3)(K_3 - K_M)} - \frac{K_1 K_3 K_4}{(K_4 - K_1)(K_4 - K_3)(K_3 - K_M)}.$$

Величина α по своему физическому смыслу может изменяться от нуля до единицы. Задавшись определенными величинами констант K_1, K_3, K_4, K_M и K_0 можно находить соответствующие значения A_0 при изменении α.

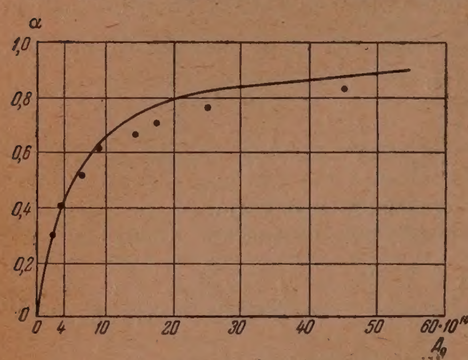
В качестве примера приведем расчеты для таких отношений констант, которые являются вероятными в случае реакции атомов кислорода с молекулой этана, а именно:

$$\frac{K_4}{K_1} = 10; \quad \frac{K_3}{K_1} = 0{,}5; \quad \frac{K_M}{K_1} = 0{,}05; \quad \frac{K_0}{K_M} = 6{,}5 \cdot 10^{15}; \quad (O)_0 = 8 \cdot 10^{14}.$$

Константы K_M и K_0 известны [10]. При этом получим: $a = 1$; $б = -0{,}105$; $в = 2{,}34$. Подставив все численные значения констант в уравнение (5), получим:

$$A_0 = \frac{6{,}5 \cdot 10^{15} - 7{,}3 \cdot 10^{15} \alpha^{0{,}05}}{\alpha - 0{,}105\,\alpha^{10} - 3{,}235\,\alpha^{0{,}05} + 2{,}34\,\alpha^{0{,}5}}. \qquad (6)$$

На фиг. 2 представлена связь между α и A_0, подчиняющаяся уравнению (6). При других соотношениях констант K_1, K_4 и K_3 получаются кривые такого же вида, как на фиг. 2.

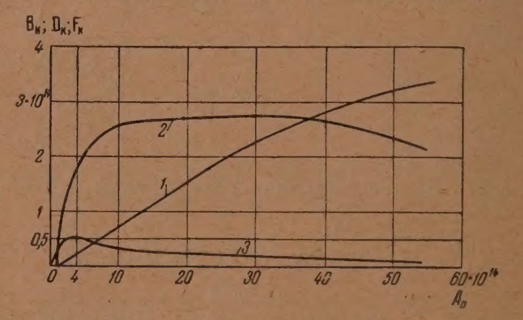


Фиг. 2. Кривая зависимости α от A_0 (сплошной линией изображена расчетная зависимость для этана; точками нанесены опытные данные для этана)

Соответствующим подбором констант можно получить зависимость между α и A_0 для реакции атомов кислорода с любой другой молекулой. Используя известную зависимость α от A_0, можно графически изобразить зависимость $B_к$, $D_к$ и $F_к$ от A_0.

На фиг. 3 изображены кривые зависимости $B_к$, $D_к$ и $F_к$ от A_0. Эти кривые построены по формулам (1), (3) и (4) с использованием расчетной зависимости α от A_0 для этана. При построении кривых принято, что $K_4^i = K_4$ и $K_1^i = K_1$. Равенство этих констант справедливо в случае, когда из исходного вещества образуется только один первичный продукт, а из него только один квадратичный продукт.

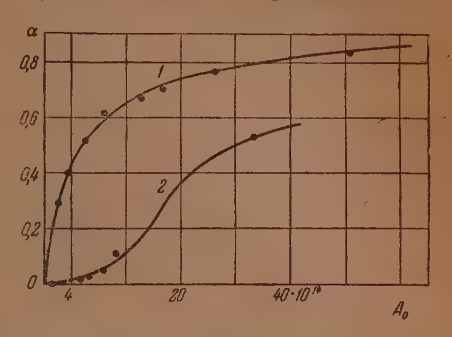
Из фиг. 3 отчетливо видно различие между первичным, квадратичным и кубичным продуктами реакции. Это различие состоит в том, что кривые кубичных продуктов имеют загиб к максимуму при меньших A_0, чем кривые квадратичных, а кривые квадратичных при меньших A_0, чем первичных. Кроме того, кривые кубичных и квадратичных продуктов имеют максимум, а кривые первичных имеют только предельные значения; причем величина максимума кривой квадратичного продукта составляет величину, меньшую половины предельного значения первичного продукта.



Фиг. 3. Кривые зависимости первичного, квадратичного и кубичного продуктов реакции атомов кислорода с этаном от A_0 (использована расчетная величина α для этана): *1* — первичного продукта $B_к$; *2* — квадратичного продукта $D_к$; *3* — кубичного продукта $F_к$

Такая картина вполне понятна при рассмотрении физической стороны явлений, протекающих в условиях опыта. Действительно, при малых концентрациях исходного вещества атомный кислород может реагировать как с исходным веществом, так и с продуктами реакции — первичным и квадратичным. По мере увеличения концентрации исходного вещества при постоянной концентрации атомов кислорода все большее число атомов кислорода будет реагировать только с исходным веществом и все меньшее число атомов будет реагировать с продуктами реакции. Наконец,

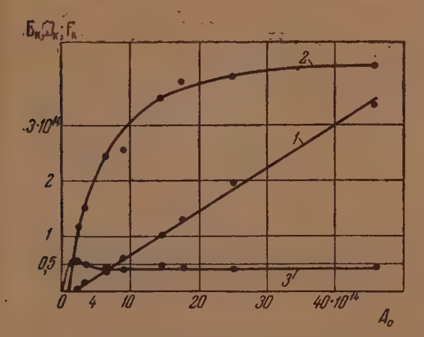
при достаточно больших концентрациях исходного вещества атомы кислорода реагируют только с исходным веществом, приводя к образованию только первичного продукта. Дальнейшее увеличение A_0 уже не будет увеличивать конечную концентрацию первичного продукта, поскольку все вытягиваемые атомы кислорода вступают только в первичную реакцию. Следовательно, при очень больших концентрациях горючего количество образовавшегося кислородсодержащего первичного продукта достигает своего предельного значения. Это предельное значение должно быть равно количеству атомов кислорода, подаваемых в сосуд за то же время.



Фиг. 4. Опытные кривые зависимости величин α от A_0: *1* — для этана; *2* — для формальдегида

Естественно, что количество квадратичного продукта при достижении максимума не может достигнуть больше половины количества первичного продукта при достижении предельного значения, а количество кубичного продукта не может достигнуть больше одной трети от предельного значения первичного продукта, поскольку квадратичный требует для своего образования два атома кислорода, а кубичный — три.

Величина α и ее зависимость от A_0 могут быть измерены в наших условиях опытным путем. Эти измерения были проведены для некоторых веществ. Результаты таких измерений для этана как представителя горючих, трудно реагирующих (кривая *1*), и для формальдегида как представителя горючих, легко реагирующих (кривая *2*), изображены графически на фиг. 4.



Фиг. 5. Кривые зависимости первичного, квадратичного и кубичного продуктов реакции атомов кислорода с этаном от A_0 (использована опытная величина α для этана): *1* — первичного продукта; *2* — квадратичного продукта; *3* — кубичного продукта.

Из сравнения фиг. 2 и 4 видно, что кривые зависимости α от A_0, полученные опытным и расчетным путями, очень близки между собой. На расчетной кривой фиг. 2 точками отмечены опытные данные. Удовлетворительное совпадение опытных и расчетных кривых свидетельствует о том, что соотношение констант скоростей реакции K_1, K_3 и K_4, принятое нами для этана при расчетах, близко к истинным соотношениям.

На фиг. 5 изображены кривые зависимости первичного, квадратичного и кубичного продуктов реакции атомного кислорода с этаном. Эти кривые построены по формулам (1), (3) и (4) с использованием величин α, измеренных на опыте. При построении кривых принимается, что $K_1^i = K_1$ и $K_4^i = K_4$. Из фиг. 5 видно отличие первичных продуктов от квадратичных и кубичных.

Проведенный нами математический и графический анализ функций $B_к$, $D_к$ и $F_к$ показывает, что при любых отношениях K_1, K_4 и K_3 выводы о различимости функций $B_к$, $D_к$ и $F_к$ сохраняет свою силу. В том случае, когда какой-то продукт реакции образуется в результате не только чисто первичной реакции или не только чисто квадратичной реак-

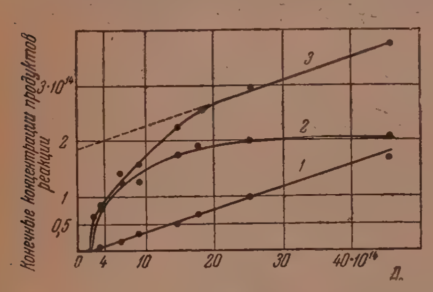
ции, а в результате как первичной, так и квадратичной, т. е. смешанным путем, получается более сложная картина. Однако эта сложность не является препятствием для выяснения сути явления.

Для смешанного продукта получено выражение:

$$\Sigma_{\text{к}} = \frac{K_1^i}{K_1 - K_4} A_0 \left(\alpha^{\frac{K_4}{K_1}} - \alpha + \frac{K_4^i}{K_4 - K_3} \alpha^{\frac{K_3}{K_1}} - \frac{K_4^i}{K_1 - K_3} \alpha^{\frac{K_3}{K_1}} - \right.$$
$$\left. - \frac{K_4^i}{K_4 - K_3} \alpha^{\frac{K_4}{K_1}} + \frac{K_4^i}{K_1 - K_3} \alpha \right), \quad (7)$$

где $\Sigma_{\text{к}}$ — конечная концентрация смешанного продукта.

Используя известную расчетную зависимость α от A_0 по формуле (6) или зависимость, полученную опытным путем, можно построить графики для чисто первичного, чисто квадратичного и смешанного продуктов реакции. На фиг. 6 изображены графически зависимости чисто первичного, чисто квадратичного и смешанного продуктов с использованием величин α, полученных опытным путем при реакции этана с атомами кислорода. Из фиг. 6 видно различие кривых смешанного продукта от кривых чисто первичного и чисто квадратичного. Это различие состоит в том, что кривая смешанного продукта имеет загиб, так же как кривая квадратичного продукта при A_0, меньших, чем кривая первичного продукта. Однако с увеличением A_0 кривая смешанного продукта не идет к максимуму, как кривая квадратичного, а продолжает расти линейно, подобно кривой первичного продукта. Если прямолинейный участок кривой смешанного продукта (фиг. 6, кривая 3) продолжить до пересечения с осью ординат (см. пунктир), то в месте пересечения получится отрезок, соответствующий величине максимальной конечной концентрации квадратичного продукта.



Фиг. 6. Кривые зависимости первичного, квадратичного и смешанного продуктов реакции атомов кислорода с этаном от A_0 (использована опытная величина α для этана): 1 — чисто первичного продукта; 2 — чисто квадратичного продукта; 3 — смешанного продукта

Таким путем по виду кривых зависимостей конечных концентраций, а следовательно, и скоростей образования различных продуктов реакции от начальной концентрации исходного вещества, можно различать первичные продукты от квадратичных даже в случае, когда они получаются смешанными. Так обстоит вопрос с первичными, квадратичными и кубичными продуктами.

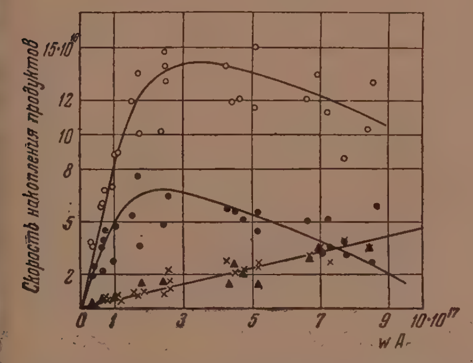
Из сравнения формул (1) и (2) видно, что кривые вторичных продуктов будут иметь такой же вид, как и кривые первичных. Однако появление вторичного продукта будет иметь место только при наличии молекул кислорода. Следовательно, характерным признаком вторичного продукта является появление его с добавлением молекул кислорода в зону реакции при условии, что вид кривой подобен виду кривой первичного продукта.

Для проверки правильности теоретических выводов воспользуемся опытными результатами, опубликованными ранее.

На фиг. 7 представлен график зависимости скоростей образования (или произведения конечных концентраций на скорость струи и площадь поперечного сечения сосуда) этилового спирта, формальдегида, CO и CO_2

от произведения скорости струи на концентрацию исходного этана. Этот график построен по данным табл. 2 нашего прежнего сообщения [11]. Из графика видно, что кривые спирта и формальдегида имеют вид, резко отличный от вида кривых CO и CO_2. Сравнивая кривые, полученные опытным путем (фиг. 7), с кривыми, полученными теоретическими расчетами (фиг. 3 и 5), можно заключить, что кривые CO и CO_2 имеют вид, типичный для квадратичных и кубичных продуктов, а кривые спирта и формальдегида имеют вид, типичный для первичного.

Действительно, какое может быть сомнение в том, что такие продукты, как CO и CO_2, при реакции этана с атомами кислорода получаются не при первичном столкновении атома кислорода с горючим? Можно придумать любые энергетически правдоподобные схемы для образования этих продуктов, и всегда мы будем иметь, что для возникновения CO и CO_2 необходимы реакции, включающие последовательное взаимодействие по крайней мере двух атомов кислорода.



Фиг. 7. Кривые зависимости скоростей образования продуктов реакции атомного кислорода и этана от произведения скорости струи на концентрацию исходного этана: ▲— этилового спирта; × — формальдегида; ○ — CO; ● — CO_2.

Фиг. 8. Кривые зависимости скоростей образования продуктов реакции от произведения скорости струи на начальную концентрацию исходного формальдегида: 1 — CO; 2 — CO_2

На фиг. 8 изображены кривые зависимости скорости образования CO и скорости образования CO_2. Фиг. 8 построена по данным таблицы, полученным при исследовании реакции атомного кислорода с формальдегидом [12]. Из фиг. 8 отчетливо видна разница в зависимости выходов первичного продукта CO и квадратичного CO_2.

Загиб кривой квадратичного продукта начинается при значительно меньших произведениях wA_0, чем первичного CO. Результаты исследования реакции атомного кислорода с ацетальдегидом [12] и метаном [13] также могут служить в качестве иллюстрации правильности метода. Полученные результаты хорошо иллюстрируют метод. Но значение этих результатов не ограничивается только иллюстрацией метода, а имеет большое значение для изучения механизма образования кислородсодержащих веществ при реакции атомов кислорода. Кроме того, метод последовательности позволяет определять константы скоростей элементарных реакций исходных атомов и радикалов, вступающих в первичные реакции с различными радикалами, а также позволяет определять начальные концентрации исходных атомов и радикалов по величине предельных значений концентраций первичных продуктов. Но этот последний вопрос требует отдельного рассмотрения.

В заключение авторы выражают благодарность Д. Г. Кнорре за ценную дискуссию.

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод экспериментального определения последовательности элементарных реакций атомов и радикалов. Дано теоретическое обоснование метода. Приведены опытные данные на примерах некоторых реакций атомного кислорода, подтверждающие правильность теоретических обоснований.

2. Показано, что метод позволяет различать продукты реакции, возникшие в результате первичного элементарного акта атома или радикала от продуктов реакции, возникших в результате вторичных и последующих актов.

3. На основе метода по закономерным поведениям конечных продуктов реакций можно делать заключения относительно наличия конкретных элементарных реакций атомов и радикалов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
18.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Проблемы кинетики и катализа. Сб. 4, Госхимиздат, Л. 1940 (см. статьи А. Н. Баха, С. С. Медведева, К. И. Иванова, М. Б. Неймана).
2. К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, Гостоптехиздат, 1949.
3. W. Bone, J. Chem. Soc. **83**, 1074 (1903); Proc. Roy. Soc. **A129**, 434 (1930); **A137**, 243 (1932); **A143**, 16 (1933); **A154**, 297 (1936).
4. A. Egerton, F. Smith a. A. Ubbelohde, Phil. Trans. **234**, 433 (1935); А. С. Соколик, Техника воздушного флота **4**, 77 (1936).
5. D. M. Newitt, Proc. Roy. Soc. **A140**, 426 (1933); **A147**, 555 (1934); **A154**, 329 (1936); J. Chem. Soc. **1937**, 165, 61669.
6. R. A. Day, R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1839 (1929); **57**, 9296 (1935).
7. A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. **A152**, 354 (1935).
8. М. Б. Нейман, А. А. Добринская и В. И. Гнюбкин, Механизм образования холодного пламени бутана, М., 1940.
9. Н. Н. Семенов, Усп. хим. **20**, 673, (1951).
10. Л. И. Авраменко, ЖФХ **23**, 790 (1949).
11. Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова, ДАН **89**, 1037 (1953).
12. Л. И. Авраменко и Р. В. Лоренцо, ЖФХ **26**, 1084 (1952).
13. Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова, ДАН **91**, 107 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 3

Е. А. ПОРАЙ-КОШИЦ, С. П. ЖДАНОВ, Д. И. ЛЕВИН

О СТРУКТУРЕ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ В СВЯЗИ С ЯВЛЕНИЕМ ОПАЛЕСЦЕНЦИИ

СООБЩЕНИЕ 3. СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ И ПОРИСТЫХ ПРОДУКТОВ ИХ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

1. Связь между строением исходных и пористых стекол

В предыдущих сообщениях [1,2] был дан обзор существующих взглядов на причины опалесценции некоторых натриевоборосиликатных стекол и описаны результаты экспериментальных исследований релеевского рассеяния света исходными стеклами и строения получающихся из них под воздействием кислоты пористых стекол. В свете этих результатов явлению опалесценции можно дать иную, чем изложенную в литературе, интерпретацию.

Экспериментальные результаты, описанные во втором сообщении, установили прежде всего тесную связь между строением исходных и пористых стекол. Действительно, в результате исследования строения пористых стекол тремя независимыми методами — адсорбционным, рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами и электронно-микроскопическим — был установлен факт бидисперсного строения этих стекол. Пористые стекла оказались построенными из кремнеземистого скелета с крупными ячейками или каналами, диаметр которых, в зависимости от состава исходного стекла, менялся от нескольких сотен до тысячи ангстрем. В этих каналах была, в свою очередь, обнаружена высокодисперсная кремнекислота, образующая вторичную тонкую структуру, поры которой не превышают нескольких десятков ангстрем. Плотность заполнения основных каналов кремнеземистого скелета высокодисперсной кремнекислотой зависела от тепловой обработки исходного стекла и его состава и могла быть весьма различной. При очень компактном заполнении интенсивность рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами падала до ничтожной величины вследствие малой разницы в электронных плотностях стенок канала и заполняющего его вещества, а сорбционный метод обнаруживал самые мелкие поры с радиусами порядка 10 Å. При почти полном отсутствии в каналах кремнекислоты диффракционная картина под малыми углами выявлялась на рентгенопленке в кратчайший срок, а крупные поры могли быть обнаружены сорбционным методом и без обработки пористых стекол щелочью.

При сопоставлении этих результатов с опалесценцией исходных стекол ясно обнаружилась также полная независимость *вторичной структуры* от опалесценции, так как и из сильно опалесцирующих и из вполне прозрачных стекол можно было получить пористые стекла с одинаковой дисперсностью вторичной кремневой кислоты. В то же время была обнаружена самая тесная связь между опалесценцией и *структурой кремнеземистого скелета*, диаметр каналов которого резко менялся почти от 1000 Å до, примерно, 80—160 Å — в зависи-

мости от того, опалесцировало ли исходное стекло, или оно было прозрачным.

Эти факты делают вполне закономерным предположение о существовании кремнеземистого каркаса в натриевоборосиликатных стеклах с самого начала, еще до их выщелачивания. Сильное рассеяние света исходными стеклами, их опалесценция, легко объясняются в этом случае дифференциацией натриевоборосиликатных стекол по составу на кремнеземистую и боратную компоненты, причем эта дифференциация и обуславливает возможность получения пористого продукта выщелачивания. Изменение интенсивности рассеяния света связано, с этой точки зрения, с изменением степени дисперсности второй (диспергированной в скелете) компоненты и, соответственно, уменьшением или увеличением размеров каналов и стенок кремнеземистого скелета.

Правильность такой интерпретации явления опалесценции подтверждается также довольно высокой температурой нижней границы зоны опалесценции, быстротой возрастания опалесценции с температурой при дальнейшем ее повышении * и зависимостью значения верхней границы зоны от состава стекла. Действительно, если возрастание интенсивности рассеяния света связано с увеличением каналов кремнеземистого скелета, то температура начала опалесценции и скорость ее возрастания должны зависеть от вязкости стекла, а последняя заметно уменьшается именно в температурном интервале примерно от 550 до 700°. Сравнение же опалесценции стекол различного состава обнаруживает, что верхняя температурная граница зоны опалесценции лежит тем ниже, чем меньше в стекле кремнезема; стекло Na 75—20 (75% SiO_2) становится прозрачным при нагревании до 710—715°, в то время как стекло Na 60—30 (60% SiO_2) — при нагревании до 685—690°.**

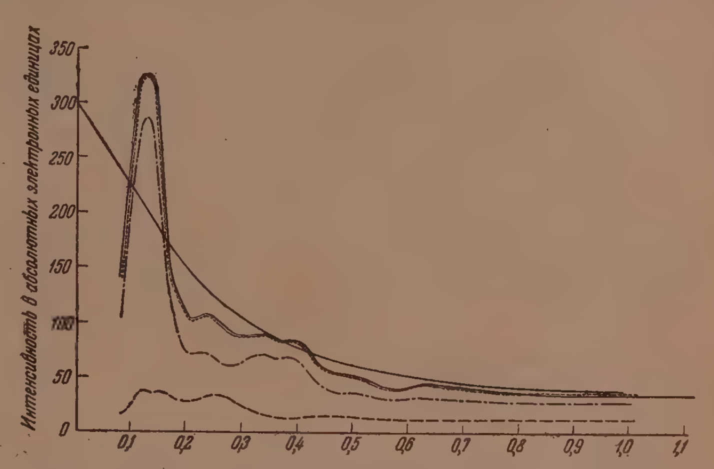
Нельзя не упомянуть, что весьма распространенным является и противоречащее только что изложенному взгляду на причины опалесценции предположение о полной перестройке молекулярных связей в процессе выщелачивания, об их дополнительном перераспределении при обработке пористого стекла щелочью, т. е. отрицание наличия какой-либо связи между строением исходного стекла и структурой пористого стекла до и после обработки его щелочью. Следует поэтому отметить еще некоторые экспериментальные факты, подтверждающие эту связь и позволяющие считать размеры пор продуктов выщелачивания совпадающими с размерами областей неоднородности в исходных стеклах.

1. Общность строения исходных и пористых стекол подтверждается отчетливой зависимостью объема пор и их размеров от состава и термической обработки исходных стекол [1, 2]. Сорбционные и рентгеновские исследования показали, что как общий объем пор пористых стекол, так и радиусы пор возрастают с увеличением содержания в исходном стекле компонент, переходящих в раствор (B_2O_3 и Na_2O). При этом характерной особенностью пористых стекол, отличающей их от силикагелей, является ограниченность общего объема пор. Эти особенности строения пористых стекол свидетельствуют о том, что они, в отличие от силикагелей, не являются полностью новообразованиями, а их структура в значительной мере предопределена структурой исходного стекла. Такое заключение справедливо для всех пористых стекол, полученных из стекол, содержащих не менее 60% SiO_2 (к ним относятся и способные опалесцировать стекла). Из стекол, обедненных кремнеземом и содержащих менее 35% SiO_2, получаются гелеподобные рыхлые продукты, ничем не отличающиеся по своей структуре от обычных силикагелей. В таком случае структура пористых продуктов целиком вторична, но сами эти продукты уже не могут быть отнесены к пористым стеклам.

---

* Смотри сообщение 1, фиг 1 и 4 [1].
** См. сообщение 2, фиг. 10 [2].

2. Недавно нами был проведен эксперимент, идея и первое выполнение которого принадлежат С. Е. Красикову, причем мы несколько видоизменили условия опыта. Тонкая нить исходного стекла Na 70—23 диаметром ~ 0,7 мм была свободно помещена на две опоры, находившиеся на расстоянии 120 мм друг от друга. В середине нити сверху укреплялся стержень, создававший изгиб со стрелой прогиба, равной 5,74 мм, причем величина прогиба измерялась при помощи измерительного микроскопа МИР-1, приспособленного для этой цели. В таком виде нить помещалась в ванночку и выщелачивалась в 3 N растворе HCl в течение 32 час. при комнатной температуре. После снятия нагрузки путем удаления стержня



Фиг. 1. Кривые интенсивности трибората натрия, пористого и исходного стекла Na 70—23; —— — Na 70—23 (эксперимент.), — · — пористое стекло, ··· — сумма $Na_2O \cdot 3B_2O_3$ + пористое стекло,— — — $Na_2O \cdot 3B_2O_3$

проработанная насквозь нить резко выпрямлялась, так что уже после первой минуты стрела прогиба уменьшалась до 1,12 мм, после второй— до 1,10 мм, после двадцатой — до 0,95 мм и т. д. Через 2,5 часа стрела прогиба была равна 0,72 мм, а через 38 час. она достигла 0,36 мм, т. е. ~ 6% максимального значения, причем очень медленное выпрямление нити продолжалось и в дальнейшем. Этот эксперимент варьировался различным образом, но в каждом случае с несомненностью подтверждал сохранение значительной части структуры исходного стекла в пористом, так как процесс выщелачивания не снимал внутренних усилий, возникавших при действии нагрузки.

3. Еще в 1942 г. одним из авторов настоящей статьи было проведено рентгенографическое исследование одного из способных опалесцировать натриевоборосиликатных стекол [3]. В 1953 г. эти опыты были продолжены при лучших экспериментальных условиях и с большим ассортиментом стекол (в частности со стеклами Na 70—23, Na 75—20 и др.) [4].

Рентгеносъемка производилась в вакуумных камерах при помощи лучей MoK_α, монохроматизированных путем отражения от монокристалла кальцита. Рентгенограммы микрофотометрировались на регистрирующем микрофотометре, кривые интенсивности выражались в абсолютных электронных единицах с учетом поляризации, поглощения и некогерентного рассеяния. Вновь было подтверждено, что кривые интенсивности исходных стекол являются суммой кривых интенсивности стеклообразного бората натрия и пористого стекла (фиг. 1), полученного в результате обработки исходного стекла соляной кислотой. Это непосредственно до-

казывает, что не только по своему субмикроскопическому строению, но и по атомной структуре кремнеземистый скелет существует еще в исходных натриевоборосиликатных стеклах, а не формируется в процессе химических реакций между силикатами или боратами натрия исходного стекла и воздействующими на него кислотами. Отсутствие даже небольшого расхождения между суммарными и экспериментальными кривыми исходных стекол в области главного максимума интенсивности свидетельствует о ничтожном влиянии пограничного слоя или промежуточной, неупорядоченной по составу прослойки между областями различного химического состава, размеры которых велики по сравнению с переходным слоем.

4. Общность строения исходных и пористых стекол подтверждается также поразительной симбатностью между обладающими явными аномалиями кривыми зависимости от температуры многих физических и химических свойств исходных стекол (плотности, показателя преломления, химической устойчивости и др.) и кривыми, характеризующими структуру пористых стекол, полученных из исходных при соответствующих температурах [5].

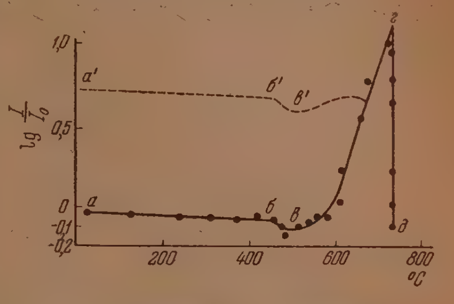
Размеры областей диспергерированной компоненты, оцененные на основании измерения диаметра основных каналов пористых продуктов выщелачивания, в которых кремнеземистый скелет сохраняется почти неизменившимся, равны 600—1000 Å для опалесцирующих стекол; их можно считать еще малыми по сравнению с длиной волны видимого света, и рассеянный такими областями свет должен быть в основном поляризован, что хорошо согласуется с измерением деполяризации в зоне опалесценции [6].

С повышением температуры выше некоторой, характерной для каждого состава, опаслесценция исчезает благодаря резкому уменьшению размеров каналов кремнеземистого скелета и соответственному возрастанию степени дисперсности второй компоненты, обладающей при этой температуре незначительной вязкостью. Явление исчезновения опалесценции аналогично явлению, наблюдающемуся в смесях жидкостей вблизи температуры смешения. Стекло все же не делается вполне гомогенным и продолжает сохранять, по крайней мере при температуре, на 50—100° превышающей температуру исчезновения опалесценции, две независимые структуры, степень дисперсности которых очень велика по сравнению с опалесцирующими стеклами. Оцененные, также на основании измерения диаметров каналов пористых стекол, размеры областей неоднородности становятся в этом случае равными 80—150 Å, причем распределение по размерам у прозрачных стекол гораздо уже, чем у опалесцирующих.

Что касается химического состава диспергированной в кремнеземистом скелете компоненты, то предположение Гребенщикова [7] о перераспределении при изменении температуры окиси натрия между B_2O_3 и SiO_2, высказанное им на основании анализа сухого остатка кислотной вытяжки, нашло свое подтверждение в настоящей работе. Действительно, образование различных соединений между Na_2O, B_2O_3 и SiO_2 внутри этой компоненты исходного стекла приведет к различной плотности заполнения основных каналов пористого стекла вторичной кремневой кислотой, что и наблюдается на самом деле. Принимая предположение Гребенщикова, можно следующим образом описать изменение с температурой состава диспергированной компоненты.

При низких температурах, когда изменения интенсивности релеевского рассеяния носят обратимый характер, а после выщелачивания основные каналы пористого стекла оказываются заполненными не очень плотно упакованной вторичной кремневой кислотой, в стекле, повидимому, происходят какие-то обратимые химические превращения с участием всех трех окислов (Na_2O, B_2O_3 и SiO_2). При температуре минимума рассеяния, которая характеризуется также почти полным отсутствием после выщелачивания в основных каналах пористого стекла вторичной

кремнекислоты, следует предположить преимущественное образование связей Na — O—B<, вместо связей Na — O — Si —, что должно способствовать более легкому растворению диспергированной в скелете компоненты и получению чистых каналов. Наконец, в области температур зоны опалесценции, для которой характерны не только максимальная интенсивность рассеяния, но и образование пористого стекла с каналами, чрезвычайно плотно заполненными вторичной кремневой кислотой, наиболее вероятно активное участие в химических реакциях выщелачивания силикатов натрия, которые, подвергаясь гидролизу в процессе выщелачивания, являются причиной образования геля кремневой кислоты и плотного заполнения им каналов (вторичная структура).



Фиг. 2. Зависимость интенсивности рассеяния света от температуры для стекла Na 70—23

С повышением температуры выше 550° начинается быстрое увеличение размеров областей неоднородности, сопровождающееся появлением опалесценции, и процесс этот, как указывалось нами в первом сообщении, необратим: если начать уменьшать температуру от какого-либо ее значения в зоне опалесценции, то часть кривой от 530 до 20° может быть воспроизведена (с характерным минимум при 530°) только при большем значении абсолютной интенсивности (кривая *а'*, *б'*, *в'* фиг. 2). Обратимость относительных изменений в этой области температур должна быть связана с теми же процессами химического перераспределения, которые теперь происходят в более крупных областях неоднородности. Только при переходе через температуру исчезновения опалесценции эти крупные области вновь разбиваются на мелкие и весь процесс может быть воспроизведен снова.

2. О микрогетерогенном строении сложных стекол

Изложенные в первом разделе работы факты, так же как и описанные в предыдущих сообщениях экспериментальные результаты, подтверждают общие взгляды Гребенщикова на своеобразную «субмикрогетерогенность» сложных стекол и позволяют следующим образом описать строение изученных нами натриевоборосиликатных стекол.

Натриевоборосиликатные стекла, способные давать опалесценцию, построены из кремнеземистого скелета, ячейки которого заполнены второй компонентой, в состав которой входят борный ангидрид, окись натрия и частично кремнезем, образующие, в зависимости от состава и температуры, те или иные химические соединения. Эти области сортовой неоднородности и являются причиной рассеяния света вплоть до возникновения сильной опалесценции. Своеобразная «микрогетерогенность» или «двухфазность» натриевоборосиликатных стекол, понимаемая, конечно, не в смысле классического определения понятия фазы, не является исключением среди других сложных стекол. Правильнее считать, что эти стекла являются наиболее удобным объектом для изучения общих законов построения сложных стекол, позволяя сочетать различные методы рентгеновского структурного анализа, а именно, рассеяния под большими и малыми углами, с другими физико-химическими методами. Такими же свойствами обладают и другие щелочноборосиликатные стекла, напри-

мер калиевые или литиевые, а также, повидимому, некоторые фосфатные стекла, алюмосиликатные и т. д.

В только что опубликованной работе [8] по электронно-микроскопическому исследованию стеклообразного кремнезема двух фабричных стекол довольно сложного состава, свинцового стекла и натриевосиликатных стекол с содержанием Na_2O от 16 до 50 мол.% приведены фотографии, выявляющие зернистое строение всех стекол, причем размеры зерен, в зависимости от состава и термической обработки стекла, меняются от 15—20 до 200 Å. В некоторых стеклах области неоднородности имеют чрезвычайно правильную форму. При вытягивании стеклянных нитей зерна вытягиваются в цепочки, ориентируясь вдоль оси нити. Очень интересна фотография кремнеземистого скелета, полученного на поверхности одного из стекол в результате обработки его кислотой. Авторы считают, что стекла обладают неоднородным строением и содержат мицеллярные области с большей электронной плотностью и более правильным строением, чем окружающая их среда.

В недавно опубликованной статье Инденбом [9] сообщает о существовании в исследованных им стеклах (составы в статье не приведены) двух различных зон релаксации напряжений, связанных с возникновением напряжений второго рода и скомпенсированных в микрообъемах. Эти напряжения вызывают аномальное двойное лучепреломление, которое не снимается обычным отжигом. Автор связывает эти явления с существованием в стеклах двух фаз, имеющих различные температуры размягчения, т. е. микрогетерогенным строением стекол. В этом же смысле следует понимать и результаты исследования Дебаем и Бачем [10] интенсивности рассеяния света под разичными углами двумя оптическими стеклами. Пользуясь предложенной Дебаем теорией, авторы вычислили размеры областей неоднородности по индикатрисам рассеяния: радиусы этих областей оказались равными 296 Å для боросиликатного стекла и 269 Å для тяжелого флинта. Если принять во внимание различие составов стекол, то эти данные находятся в хорошем согласии с результатами нашего исследования, изложенными во втором сообщении [2].

«Микрогетерогенное» строение некоторых стекол, относящихся к двойным системам (натриевосиликатных, боросиликатных, натриевоборатных), было обнаружено одним из авторов настоящей статьи еще в 1943 г. [11] при рентгенографическом исследовании таких стекол. Проведенные недавно дополнительные эксперименты [4] позволили обнаружить для натриевосиликатных стекол наличие незначительного дополнительного рассеяния рентгеновских лучей (по сравнению с рассеянием соответствующих компонент), вызванное наличием промежуточной «химически неупорядоченной» части стекла, связывающей стеклообразные кремнезем и метасиликат натрия. Этот результат указывает на то, что химически однородные области не могут быть такими же большими, какие имеются в способных опалесцировать натриевоборосиликатных стеклах. Действительно, дополнительное рассеяние, обнаруженное в области относительно малых углов $\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\approx 0{,}15\right)$, должно быть связано с влиянием вещества, распределенного на поверхности каждой химически однородной области или «фазы», а роль такого граничного эффекта растет с уменьшением размеров каждой области. Напомним, что аналогичный результат был недавно получен Даниловым [12], исследовавшим рентгенографически раствор ацетон — вода, на кривых рассеяния которого не был разрешен первый главный максимум, в то время как при простом суммировании кривых он разрешался.

В связи с этим можно упомянуть об исследованиях двухкомпонентных натриево- и калиевосиликатных стекол методом комбинационного рассеяния света, выполненном в Институте химии силикатов Колесовой [13]. Эти результаты подтвердили отсутствие в таких стеклах крупных обла-

стей неоднородности с размерами порядка 100 Å и выше, аналогичных существующим в натриевоборосиликатных стеклах. Изменения с составом частот и интенсивностей некоторых полос спектра можно ожидать в том случае, если области химической неоднородности достаточно малы для осуществления влияния атомов, находящихся внутри одной области, на колебания атомов внутри другой области, что согласуется с наличием «пограничного эффекта», обнаруженного нами рентгенографически. Подобные же результаты получаются и для боросиликатных стекол; полученные из последних пористые стекла были исследованы одним из авторов настоящего сообщения при помощи сорбционной методики, в результате чего удалось оценить радиус образующихся пор, который оказался равным примерно 10 Å. Эти результаты подтвердились при исследовании тех же стекол методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами

Все эти факты, так же как и разнообразный экспериментальный материал, полученный при изучении многих сложных стекол различными методами физико-химического анализа [7, 14—23], убеждают нас в плодотворности идеи о микрогетерогенном строении сложных стекол, о существовании в них «химической упорядоченности», идеи, которая заставила в последние годы выступить в печати многих зарубежных последователей гипотезы беспорядочной сетки с признанием необходимости пересмотра основных положений этой гипотезы [24—28].

Длительная полемика между сторонниками гипотезы беспорядочной сетки и кристаллитной гипотезы по вопросу о степени «физической упорядоченности» в расположении атомов закончилась в общем выработкой компромиссного взгляда, согласно которому в узлах непрерывной беспорядочной сетки имеются области наибольшей упорядоченности, которые логично называть кристаллитами. Однако такие кристаллиты не могут иметь размеры больше 10—20 Å и не имеют ничего общего с областями неоднородности, величина которых к тому же может быть значительно выше. Эти области сами имеют строение непрерывной сетки с кристаллитами в отдельных узлах и различаются между собой по химическому составу. Развитие и углубление гипотезы микрогетерогенного строения сложных стекол и интерпретация на ее основании физико-химических свойств стекол, а не продолжение беспочвенного спора о кристаллитном или беспорядочном их строении — очередная задача исследователей, изучающих стеклообразное состояние.

ВЫВОДЫ

1. Установлена общность строения способных опалесцировать натриевоборосиликатных стекол и строения получаемых из них путем выщелачивания пористых стекол.

2. Рассеяние света и опалесценция натриевоборосиликатных стекол — результат их дифференциации на кремнеземистую и боратные компоненты, причем эта дифференциация обуславливает возможность получения пористых продуктов выщелачивания.

3. Изменение интенсивности рассеяния света натриевоборосиликатными стеклами связано с изменением степени дисперсности второй диспергированной в скелете боратной компоненты.

4. Размеры химически разнородных областей в натриевоборосиликатных стеклах оценены путем изучения структуры соответствующих пористых стекол.

5. Наличие локальной химической упорядоченности (субмикрогетерогенное строение) характерно не только для натриевоборосиликатных стекол, но и для большинства сложных стекол.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
2.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Левин, С. П. Жданов, Е. А. Порай-Кошиц, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 1,31.
2. С. П. Жданов, Е. А. Порай-Кошиц, Д. И. Левин, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 2, 197.
3. Е. А. Порай-Кошиц, ДАН 36, 285 (1942); ЖОХ 12, 196(1942).
4. Е. А. Порай-Кошиц, Докторская диссертация, Л., 1953.
5. С. П. Жданов, Диссертация, Л. 1950.
6. Д. И. Левин, Диссертация, Л., 1951.
7. И. В. Гребенщиков и О. С. Молчанова, ЖОХ 12, 588(1942).
8. A. F. Prebus, J. W. Michener, Ind. Eng. Chem. 46, 147 (1954).
9. В. Л. Инденбом, ДАН, 89, 509 (1953).
10. P. Debye, A. M. Bueche, J. Appl. Phys. 20, 518 (1949).
11 Е. А. Порай-Кошиц, ДАН 40, 394(1943).
12. В. И. Данилов, А. М. Зубко и А. И. Данилова, ЖЭТФ 19, 242 (1949).
13. В. А. Колесова, Диссертация, Л. 1953.
14. К. С. Евстропьев, Изв. АН СССР, сер. физ., 4, 616 (1940).
15. К. Г. Куманин, Изв. АН СССР, сер. физ. 4, 588, (1940).
16. О. К. Ботвинкин, Изв. АН СССР, сер. физ. 4, 600 (1940)
17. R. Müller, C. Weinstein, Acta Phys. Chim. USSR, 3, 465 (1935).
18. R. Müller, P. Markin, Acta Phys. Chim. USSR, 4, 471 (1936).
19. R. Müller, Acta Phys. Chim. USSR, 1, 407 (1932); 4, 99 (1936); 4, 481 (1936).
20. Р. Мюллер, Изв. АН СССР, сер. физ. 4, 607 (1940).
21. А. М. Вендерович, В. А. Преснов и В. И. Черных, Сборник, посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, 192, 1950.
22. Б. И. Маркин, ЖТФ, 22, 932 и 941(1952).
23. О. А. Есин, Изв. АН СССР, сер. хим. № 6, 561(1948).
24. W. A. Weyl, J. Soc. Glass Techn. 35, 421, 448, 462, 469 (1951).
25. W. A. Weyl, Фазовые превращения в твердых телах, Н.-Й. — Лондон, 1951.
26. A. G. Smekal, J. Soc. Glass Techn. 35, 411 (1951).
27. N. J. Kreide, Glass Ind. 31, 573 (1950).
28. J. M. Stevels, Philips Techn. Rund. 13, 350 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 3

С. К. ДУБРОВО и Ю. А. ШМИДТ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ НАТРИЯ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

СООБЩЕНИЕ 6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ НАТРИЯ С РАСТВОРАМИ ЩЕЛОЧЕЙ

Ранее нами было изучено воздействие воды и растворов кислот на стеклообразные силикаты и алюмосиликаты натрия [1—4]. Механизм разрушения указанных стекол в растворах щелочей носит иной характер, чем в растворах кислот, и лишь в известной степени может быть проведено сравнение с действием воды, поскольку в этом случае в процессе взаимодействия раствор становится щелочным. При взаимодействии воды, а особенно растворов кислот, существенную роль в процессе разрушения играют возникающие на поверхности рассматриваемых стекол защитные кремнеземистые или алюмокремнеземистые пленки, регулирующие скорость обмена ионов между еще неизмененным стеклом и раствором. При взаимодействии силикатов натрия с растворами щелочей на поверхности их образуются либо рыхлые пленки, либо же они вообще отсутствуют.

В последнем случае скорость разрушения стекол будет определяться уже не диффузией ионов через пленку, а непосредственно процессом обмена ионов с поверхности стекла на ионы из раствора. С этим процессом связана также и скорость взаимодействия со щелочами кремнезема стекла.

В литературе имеется весьма мало данных о взаимодействии стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия с растворами щелочей. В этой связи заслуживает внимание работа Димблеби и Тернера [5]. Авторы исследовали действие $2N$ растворов соды и едкого натра на силикаты натрия ($Na_2O \cdot 2SiO_2$, $Na_2O \cdot 3SiO_2$ и $Na_2O \cdot 4SiO_2$), а также на алюмосиликаты, составленные путем замены в силикате $Na_2O \cdot 3SiO_2$ Na_2O на Al_2O_3 в пределах от 0,12 до 0,30 мол. С уменьшением содержания Na_2O в силикатах натрия их устойчивость по отношению к раствору соды резко увеличивалась, а по отношению к раствору щелочи изменялась слабо, причем разрушающее действие первого из указанных растворов было значительно сильнее. При замещении в силикате части Na_2O на Al_2O_3 наиболее эффективно действуют первые порции окиси алюминия, последующее же увеличение ее содержания слабо сказывается на устойчивости стекол. Из своих экспериментов авторы не делают каких-либо заключений о механизме разрушения изученных стекол растворами щелочей.

Задачей настоящей работы являлось изучение характера взаимодействия стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия с растворами щелочей. С этой целью было исследовано разрушение в растворах щелочей различных концентраций силикатов натрия в пределах составов от $Na_2O \cdot 1,4\,SiO_2$ до $Na_2O \cdot 6SiO_2$, а также кварцевого стекла и алюмосиликатов натрия, представляющих собой бисиликат натрия с добавками от 0,05 до 1 мол. окиси алюминия. Как и в прежних исследо-

ваниях, разрушение стекол характеризовалось нами количествам грамм-молей окислов, перешедших в раствор с 1 см² поверхност стекла (n_{Na_2O}, n_{SiO_2} и $n_{Al_2O_3}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие с растворами щелочей стеклообразных силикато натрия. С целью изучения зависимости разрушаемости силикатов натри от содержания в них кремнезема и от pH воздействовавшего раствор были проведены опыты с восемью силикатами натрия при изменении кон центрации щелочи от 0,01 до 3*N*. Кроме того, определялась устойчи вость порошков кварцевого стекла и проработанного кислотой бисилика та натрия. Последний после выщелачивания содержал 81,2% SiO_2, 0,54% Na_2O и 18,3% H_2O [6]. Ввиду того что свойства проработанного кисло той порошка бисиликата натрия должны быть близки к свойствам обра зующейся на поверхности этого силиката кремнеземистой пленки, из учение скорости растворения указанного порошка представляло извест ный интерес. Испытывавшиеся образцы силикатов натрия имели форм дисков с поверхностью 10—12 см². Порошки кварцевого стекла и про работанного бисиликата натрия имели размер зерен 140–200 μ. Резуль таты их испытания также относились к 1 см² поверхности, которая опре делялась по расчету. Опыты проводились при температуре 40° в серебря ной аппаратуре.

Определение перешедших в раствор количеств SiO_2 производилось, как и ранее, колориметрическим методом. Перешедшие в раствор коли чества Na_2O в опытах с 0,01—0,1*N* растворами едкого натра определялись

Таблица 1

Взаимодействие стеклообразного бисиликата натрия с растворами щелочей

Раствор	Показатели	Время в часах 0,5	1	2	4	6	8
Вода	$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$	11	18	30	47	62	76
	$n_{SiO_2}\cdot 10^{-6}$	2,3	3,2	4,2	5,8	9,3	13
	α	0,10	0,09	0,07	0,06	0,08	0,09
0,01 *N* NaOH	$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$	7,0	11	21	40	59	—
	$n_{SiO_2}\cdot 10^{-6}$	2,7	4,7	11	39	72	—
	α	0,19	0,21	0,26	0,49	0,60	—
0,01 *N* KOH	$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$	—	4,9	12	28	50	64
	$n_{SiO_2}\cdot 10^{-6}$	—	2,7	7,9	39	72	109
	α	—	0,24	0,32	0,70	0,72	0,84
0,1 *N* NaOH	$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$	3,2	4,8	7,7	15	24	—
	$n_{SiO_2}\cdot 10^{-6}$	4,6	7,9	15	31	49	—
	α	0,72	0,82	0,97	1,0	1,0	—
1,0 *N* NaOH	$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$	0,09	0,17	0,33	0,5	0,70	—
	$n_{SiO_2}\cdot 10^{-6}$	0,18	0,35	0,67	1,1	1,4	—
	α						

ю изменению титра раствора с учетом изменения его концентрации в результате упаривания. В случае $1N$ раствора щелочи определения Na_2O ie производились и приведенные в таблице значения n_{Na_2O} рассчитаны из значений n_{SiO_2}, так как, исходя из опытов с $0{,}1N$ раствором, можно было считать, что в этом случае происходит растворение стекла. В опытах раствором едкого кали Na_2O определялась колориметрическим методом. Іолученные данные приведены в табл. 1 и 2, а также на фиг. 1 и 2. Для сравнения приводятся полученные ранее [1] данные по взаимодейтвию тех же силикатов натрия с водой.

Как видно из табл. 1, характеризующей взаимодействие стеклообразного бисиликата натрия с растворами щелочей во времени, с увеличением концентрации щелочи количества переходящей в раствор Na_2O уменьшаются. В слабо щелочных растворах (до $0{,}1N$) переход в раствор SiO_2 отстает от перехода Na_2O, вследствие чего на поверхности бисиликата натрия остается кремнеземистая пленка (α, т. е. доля SiO_2, перешедшая в раствор из вступившего во взаимодействие слоя стекла, меньше единицы).

Таблица 2

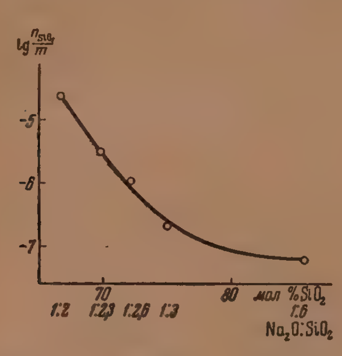
Разрушаемость стеклообразных силикатов натрия и кварцевого стекла в растворах едкого натра

(Время взаимодействия 1 час)

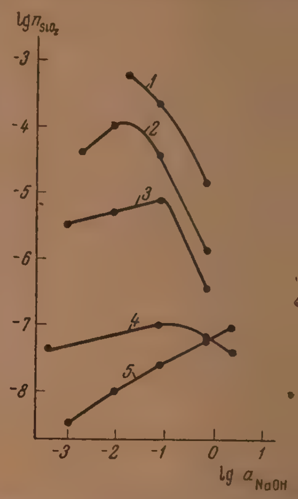
Концентрация раствора	Показатели	Молярное отношение $Na_2O : SiO_2$								Кварцевое стекло
		1:1,4	1:1,7	1:2	1:2 проработ. порошок	1:2,3	1:2,6	1:3	1:6	
Вода	$n_{Na_2O}\cdot10^{-6}$	439	51	18	—	9,1	—	1,6	0,30	—
	$n_{SiO_2}\cdot10^{-6}$	605	33	3,2	0,15	0,24	—	0,04	0,009	—
0,001 N NaOH	$n_{SiO_2}\cdot10^{-6}$	—	—	—	0,85	—	—	—	—	0,003
0,01 N NaOH	$n_{Na_2O}\cdot10^{-6}$	—	56	11	—	—	—	—	—	—
	$n_{SiO_2}\cdot10^{-6}$	—	99	4,7	5,8	—	—	—	—	0,009
0,1 N NaOH	$n_{Na_2O}\cdot10^{-6}$	—	—	4,8	—	—	—	—	—	—
	$n_{SiO_2}\cdot10^{-6}$	210	36	7,9	9,2	1,25	0,17	0,12	0,16	0,024
1,0 N NaOH	$n_{SiO_2}\cdot10^{-6}$	14	1,3	0,35	24	—	—	0,06	—	0,055
3,0 N NaOH	$n_{SiO_2}\cdot10^{-6}$	—	—	—	—	—	—	0,04	—	0,083

Растворение остаточной кремнеземистой пленки значительно возрастает при переходе от воды к 0,01 N раствору едкого натра. В опытах с $0{,}1N$ NaOH увеличение значений n_{SiO_2} по сравнению с менее концентрированными растворами наблюдается лишь до тех пор, пока на поверхности существует кремнеземистая пленка. После же исчезновения ее в результате полного растворения переходящие в раствор количества n_{SiO_2} оказываются меньше, чем в опытах с $0{,}01N$ раствором едкого натра. Еще более резко это проявляется при переходе к 1,0 N раствору едкого натра, когда, повидимому, уже с первого момента взаимодействия имеет место растворение стекла. Скорость перехода в раствор

SiO_2 из бисиликата натрия при этом резко уменьшается по сравнению с менее концентрированными растворами. При действии 0,01 N раствора едкого кали разрушение бисиликата натрия в начале опыта происходит медленнее, чем в растворе с такой же концентрацией едкого натра. С течением времени эта разница, однако, сглаживается. По отношению к скорости перехода в раствор Na_2O скорость разрушения кремнеземистой пленки оказывается в случае раствора едкого кали заметно большей, о чем можно судить на основании сопоставления величин α.



Фиг. 1. Зависимость количества кремневой кислоты, перешедшей в раствор за 6 час. взаимодействия стеклообразных силикатов натрия с 0,1 N раствором едкого натра, от состава стекла. (Значения n_{SiO_2} отнесены к содержанию SiO_2 в составе стекла, выраженном в виде $Na_2O \cdot mSiO_2$.)



Фиг. 2. Зависимость количества кремневой кислоты, перешедшей в раствор за 1 час взаимодействия стеклообразных силикатов натрия и кварцевого стекла с растворами едкого натра, от активности NaOH: *1* — $Na_2O \cdot 1{,}4SiO_2$; *2* — $Na_2O \cdot 1{,}7SiO_2$; *3* — $NaO_2 \cdot 2SiO_2$; *4* — $Na_2O \cdot 3SiO_2$; *5* — кварцевое стекло

Данные табл. 2 характеризуют разрушение силикатов натрия и кварцевого стекла растворами едкого натра. В случае силиката $Na_2O \cdot 1{,}4\,SiO_2$ уже при взаимодействии с водой практически происходит растворение стекла, и кремнеземистой пленки на его поверхности не образуется. Количества переходящей в раствор SiO_2 с увеличением концентрации щелочи резко уменьшаются. Для силиката $Na_2O \cdot 1{,}7\,SiO_2$ переход к растворению происходит лишь с увеличением концентрации едкого натра до 0,01N, в связи с чем значения n_{SiO_2} по сравнению с водой возрастают. При дальнейшем увеличении концентрации щелочи значения n_{SiO_2} также начинают убывать. Аналогичная картина наблюдается, как мы видели выше, и в случае бисиликата натрия. С увеличением содержания кремнезема в составе силиката натрия, как это видно из фиг. 1, значения n_{SiO_2} уменьшаются. Зависимость количества переходящей в раствор SiO_2 от содержания кремнезема выражается, как это видно на примере опытов с 0,1N раствором едкого натра, плавной кривой (фиг. 1).

Скорость растворения порошков проработанного бисиликата натрия и кварцевого стекла с ростом концентрации щелочи непрерывно увеличивается. При этом для первого из них значения n_{SiO_2} оказываются в 300—600 раз больше, чем для второго.

Взаимодействие с растворами щелочей стеклообразных алюмосиликатов натрия. Было изучено взаимодействие с 0,1N раствором едкого натрия шести алюмосиликатов, полученных путем добавления окиси алюминия к бисиликату натрия. О степени и характере разрушения мы суди-

ли по количеству перешедших в раствор Al_2O_3 и SiO_2, определявшихся колориметрическими методами, а также по соотношению их в растворе, выражаемому величиной $\gamma = \frac{n_{SiO_2}}{n_{Al_2O_3}}$. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Взаимодействие алюмосиликатов натрия с 0,1 N раствором едкого натра при температуре 40°

Молярное отношение $Na_2O : Al_2O_3 : SiO_2$	Соотношение $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ в исходном стекле	Показатели	Время в часах				
			1	2	4	6	8
1 : 2	—	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	7,9	15	31	49	53
1 : 0,05 : 2	40	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$ $n_{Al_2O_3} \cdot 10^{-6}$ γ	0,18 0,01 18	0,75 0,02 38	1,47 0,04 37	2,24 0,054 41	3,10 0,075 41
1 : 0,15 : 2	13,3	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$ $n_{Al_2O_3} \cdot 10^{-6}$ γ	— 0,01 —	0,42 0,01 42	0,57 0,02 28	0,76 0,03 25	0,93 0,035 27
1 : 0,25 : 2	8	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$ $n_{Al_2O_3} \cdot 10^{-6}$ γ	0,17 0,014 12,1	0,26 0,023 11,3	0,40 0,032 12,5	0,51 0,038 13,4	0,52 0,053 9,8
1 : 0,40 : 2	5	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$ $n_{Al_2O_3} \cdot 10^{-6}$ γ	0,08 0,01 8	0,11 0,02 5,5	0,18 0,025 7,2	0,22 0,037 6,0	0,25 0,047 5,3
1 : 0,50 : 2	4	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$ $n_{Al_2O_3} \cdot 10^{-6}$ γ	0,19 0,019 10	0,26 0,02 13	0,30 0,04 7,5	0,43 0,05 8,6	0,45 0,074 6,1
1 : 1 : 2*	2	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$ $n_{Al_2O_3} \cdot 10^{-6}$ γ	— — —	— — —	0,35 0,093 3,7	0,43 0,13 3,3	0,51 0,16 3,2

* В стекле 1 : 1 : 2 были небольшие участки с кристаллическими включениями.

Как видно из этих данных, первые добавки окиси алюминия к бисиликату натрия резко снижают переходящие в раствор количества SiO_2. Дальнейшее увеличение содержания Al_2O_3 в составе исследованных алюмосиликатов до 0,4 мол. включительно хотя и приводит также к снижению значений n_{SiO_2}, однако действие это является уже менее эффективным. При добавлении окиси алюминия свыше 0,4 мол. значения n_{SiO_2} начинают несколько возрастать, что свидетельствует об усилении разрушаемости алюмосиликатов. Аналогично меняются и значения $n_{Al_2O_3}$, отнесенные к содержанию окиси алюминия в исходном стекле. Приведенные

в табл. 3 значения величины γ показывают, что соотношение $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ в растворе не равно их соотношению в исходном стекле. Для всех исследованных алюмосиликатов, за исключением содержащего 0,05 мол. Al_2O_3, это соотношение в растворе больше, чем в стекле. Таким образом, имеет место обогащение поверхности алюмосиликатов ионами алюминия. Аналогичное явление наблюдалось нами ранее при взаимодействии алюмосиликатов натрия с водой [3]. Возможно, что обогащение поверхности ионами алюминия является следствием вторичного процесса — адсорбции остаточным алюмокремнекислородным слоем перешедших в раствор ионов алюминия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В наших прежних исследованиях [6] мы пришли к заключению, что при наличии на поверхности стеклообразных силикатов натрия кремнеземистой пленки увеличение концентрации щелочи в растворе (т. е. увеличение концентрации ионов натрия и уменьшение концентрации ионов водорода) должно приводить к повышению концентрации ионов натрия в пленке на границе с раствором. В результате этого уменьшается разность концентраций ионов натрия в пленке, а отсюда и скорость их диффузии через пленку в раствор. С увеличением концентрации щелочи (в опытах с бисиликатом натрия до $\sim 0{,}1N$) происходит полное растворение кремнеземистой пленки на поверхности стекла. Скорость перехода в раствор ионов натрия определяется в этом случае уже непосредственно процессом обмена ионов на поверхности стекла. При этом нужно иметь в виду, что наблюдаемая нами на опыте скорость перехода ионов натрия из стекла в раствор (v_{Na^+}) является по существу разностью между действительными скоростями их перехода в обоих направлениях:

$$v_{Na^+} = v_{Na^+}' - v_{Na^+}'' = v_{H^+},$$

где v_{Na^+}' — скорость перехода ионов натрия из стекла в раствор, v_{Na^+}'' — скорость их перехода в обратном направлении; v_{H^+} — скорость вхождения в стекло ионов водорода. Ввиду того что в сильно щелочных растворах концентрация ионов натрия велика, а концентрация ионов водорода очень мала, скорость перехода ионов натрия из раствора в стекло (v_{Na^+}'') в этом случае, повидимому, лишь немного отличается от скорости перевода их в раствор (v_{Na^+}'). Вероятность же вхождения в стекло ионов водорода, пропорциональная их концентрации, мала, вследствие чего малы и скорости v_{Na^+} и v_{H^+}. Увеличение концентрации щелочи приводит к значительному уменьшению скорости вхождения в стекло ионов водорода, а отсюда и v_{Na^+}.

Как видно из проведенных опытов, с увеличением концентрации щелочи скорость перехода в раствор кремнезема из силикатов натрия увеличивается лишь до тех пор, пока на поверхности их существует остаточная кремнеземистая пленка. После же растворения этой пленки скорость перехода кремнезема в раствор с увеличением концентрации щелочи уменьшается. Если бы растворение кремнезема стекла было в этом случае независимым процессом, увеличение концентрации щелочи вызывало бы непрерывное увеличение скорости перехода в раствор SiO_2, а отсюда и Na_2O. В действительности же наблюдается обратная зависимость. Это позволяет предполагать, что при взаимодействии стеклообразных силикатов натрия с сильно щелочными растворами скорость растворения кремнезема стекла зависит от скорости первичного процесса обмена ионов натрия на ионы водорода из раствора. Вхождение в поверхность стекла ионов водорода (а точнее, вероятно, H_3O) способствует, повидимому, присоединению воды по одной из связей Si—O—Si ближайшего кремнекислородного тетраэдра, что в условиях

щелочной среды является толчком к полному отрыву данного тетраэдра от поверхности стекла. Такой отрыв происходит, вероятно, вскоре же после присоединения к тетраэдру SiO_4 иона водорода, вследствие чего с раствором все время реагирует свежая поверхность стекла, практически целиком насыщенная ионами натрия. Концентрация же в поверхностном слое ионов водорода столь незначительна, что пленка на поверхности отсутствует.

Отличие проработанного порошка от свежей поверхности состоит в том, что в нем ионы натрия уже замещены на ионы водорода. Этим как бы подготовлены условия для последующего растворения порошка в щелочной среде, вследствие чего с увеличением концентрации щелочи скорость его растворения увеличивается непрерывно.

Эффект уменьшения скорости растворения с увеличением концентрации щелочи в растворе особенно ярко выражен для бисиликата натрия и более щелочных силикатов, т. е. для стекол, в структуре которых каждый тетраэдр SiO_4 связан в среднем не менее чем с одним ионом натрия. В случае же силиката $Na_2O \cdot 3SiO_2$, в структуре которого можно предполагать также наличие кремнекислородных тетраэдров, не связанных с ионами натрия, максимум на кривой зависимости скорости перехода SiO_2 в раствор от концентрации щелочи выражен значительно слабее. Скорость растворения кварцевого стекла с увеличением концентрации щелочи растет непрерывно. Можно предполагать поэтому, что скорость перехода в раствор кремнекислородных тетраэдров, связанных в стекле с ионами натрия и соединенных только с другими тетраэдрами SiO_4, по-разному зависит от концентрации щелочи. Отрыв первых из указанных тетраэдров от поверхности в рассматриваемых условиях происходит, повидимому, вскоре после перехода в раствор связанных с ними ионов натрия, вследствие чего с увеличением концентрации щелочи и уменьшением v_{Na^+} уменьшается и скорость перехода этих тетраэдров в раствор. Скорость же перехода в раствор тетраэдров SiO_4, не связанных с ионами натрия, как это видно на примере кварцевого стекла, с ростом концентрации щелочи, повидимому, возрастает непрерывно. Механизм этого процесса пока еще недостаточно ясен, однако и в этом случае, вероятно, существенную роль играет наличие на поверхности кварцевого стекла групп Si—OH, способных к обмену ионов.

Интересно, далее, сопоставить скорости растворения в щелочах кварцевого стекла и проработанного кислотой порошка бисиликата натрия. Ввиду того что степень полимеризации кремнезема в бисиликате натрия была меньше, чем в кварцевом стекле, кремнекислородный каркас его при проработке кислотой подвергся значительной гидратации. Естественно, что реакционная способность такого порошка оказалась значительно больше, чем кварцевого стекла, что видно из сопоставления значений n_{SiO_2}.

В свете изложенного можно объяснить и результаты упомянутых выше опытов Димблеби и Тернера [5] по определению устойчивости силикатов натрия в растворах едкого и углекислого натра. Большая скорость разрушения этих силикатов в растворе углекислого натрия связана, повидимому, с тем, что активность ионов водорода в этом растворе больше, а активность ионов натрия меньше, чем в растворе едкого натра.

Как видно из данных табл. 2 и фиг. 1, с увеличением содержания в силикатах кремнезема скорость их разрушения в растворах щелочей уменьшается. Это свидетельствует о том, что и в данном случае степень полимеризации кремнезема в кремнекислородном каркасе стекла является одним из основных факторов, обуславливающих скорость его разрушения.

Сопоставляя агрессивное действие растворов едкого натра и едкого кали на бисиликат натрия, мы отмечали, что с течением времени разни-

ца в скорости перехода ионов натрия из стекла в раствор сглаживается. Это явление, повидимому, связано с наличием на поверхности бисиликата натрия кремнеземистой пленки, регулирующей скорость диффузии ионов натрия и калия. Как видно из данных табл. 1, с течением времени кремнеземистая пленка в значительной степени разрушается (α становится больше) и процесс диффузии ионов через пленку постепенно теряет свою определяющую роль.

При рассмотрении полученных результатов по разрушаемости в щелочах исследованных алюмосиликатов видно, что небольшие добавки в состав бисиликата натрия окиси алюминия оказывают более сильное влияние в направлении улучшения щелочеустойчивости, чем эквивалентные им добавки кремнезема. Так, например, устойчивость алюмосиликата $Na_2O \cdot 0,15\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ при восьмичасовом воздействии $0,1N$ раствора едкого натра оказалась в 10 раз выше, чем устойчивость соответствующего ему силиката $Na_2O \cdot 2,3\,SiO_2$ (см. табл. 2 и 3). С дальнейшим увеличением содержания окиси алюминия скорость растворения алюмосиликатов уменьшается уже в меньшей степени, а начиная с состава $Na_2O \cdot 0,5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, даже несколько возрастает. В этом сказывается отмечавшееся нами уже ранее влияние деполимеризации кремнекислородной части каркаса стекла с увеличением содержания окиси алюминия. Таким образом и при рассмотрении щелочеустойчивости стеклообразных алюмосиликатов натрия необходимо принимать во внимание степень полимеризации кремнезема в исходном стекле.

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие с растворами щелочей силикатов натрия в пределах составов $Na_2O \cdot 1,4\,SiO_2$ — $Na_2O \cdot 6\,SiO_2$ и стеклообразного кремнезема, а также алюмосиликатов натрия, представляющих собой бисиликат натрия с добавками от 0,05 до 1 мол. окиси алюминия

2. С увеличением концентрации щелочи скорость перехода в раствор ионов натрия из исследованных силикатов уменьшается. Скорость перехода в раствор SiO_2 увеличивается до тех пор, пока на поверхности стекла существует остаточная кремнеземистая пленка. После же растворения этой пленки скорость перехода в раствор кремнезема стекла с увеличением концентрации щелочи уменьшается.

3. С ростом содержания кремнезема в силикатных стеклах разрушаемость их в растворах щелочей уменьшается.

4. Небольшие добавки окиси алюминия к стеклообразному бисиликату натрия являются более эффективными в отношении улучшения щелочеустойчивости, чем эквивалентные им добавки кремнезема. Однако с увеличением содержания окиси алюминия до 0,5 и более молей скорость разрушения алюмосиликатов несколько возрастает, что является, повидимому, следствием деполимеризации кремнекислородной части каркаса.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
30. VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. С. К. Дуброво и Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 4, 597.
2. С. К. Дуброво, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 2, 244.
3. Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 5, 778.
4. С. К. Дуброво, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 5, 770.
5. V. Dimbleby, W. E. S. Turner, J. Soc. Techn. 10, 304 (1926).
6. Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 236.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 3

С. З. МАКАРОВ и Т. А. ДОБРЫНИНА

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 9. ТРОЙНАЯ СИСТЕМА $LiOH - H_2O_2 - H_2O$

В отличие от натрия, калия, рубидия и цезия, для которых в литературе приводится ряд перекисных соединений типа M_2O_2, M_2O_4 или MO_2, а также пергидратных и гидроперекисных форм, соединения лития исчерпываются перекисью лития Li_2O_2 и ее соединением с перекисью водорода и водой, состав и строение которого оспариваются в литературе. Действием кислорода при повышенном давлении и высокой температуре на металлический литий [1], окись лития [2] и гидрат окиси лития [3] перекись лития до настоящего времени получить не удалось.

Основным методом получения Li_2O_2 является метод Форкрана [1], заключающийся в действии перекиси водорода на водно-спиртовый раствор гидроокиси лития. В этих условиях Форкран получил соединение состава $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, вакуум-сушка которого над P_2O_5 в течение четырех недель дала безводную Li_2O_2. По данным Пьеррона [4] и Винтернитца [5], перекись лития может быть получена непосредственно в безводной форме при действии перекиси водорода на гидрат окиси лития в среде кипящих спиртов. В 1952 г. Коэн [6] действием перекиси водорода на этилат лития получил перекисное соединение лития, которое он характеризует, как соединение гидроперекисного типа и приписывает ему формулу $LiOOH \cdot H_2O$. Существование пергидратных форм перекиси лития ($Li_2O_2 \cdot xH_2O_2 \cdot y\ H_2O$) Коэн отрицает.

Томпсон и Клейнберг [7] предполагают существование надперекиси лития LiO_2. Быстрым окислением раствора металлического лития в жидком аммиаке при температуре —78° им удалось получить осадок лимонно-желтого цвета, спектр поглощения которого оказался аналогичным спектрам поглощения надперекисей натрия и калия, однако никаких подтверждений о существовании соединения LiO_2 в дальнейшем не было сделано. По данным рентгенографических исследований Фейра [8], Аггуцци и Дженони [9] и Коэна [6], Li_2O_2 кристаллизуется в тетрагональной сингонии. В более поздней работе Фейер [10] считает, что Li_2O_2 кристаллизуется в гексагональной сингонии. Плотность Li_2O_2, по данным Коэна, d^{25} 2,26 [6], по данным Фейера [10], d^{20} 2,297.

Свойства соединений $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ и $LiOOH \cdot H_2O$ или $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2\ H_2O$ мало изучены. Вопреки Форкрану, Коэн и Фейер отрицают существование первого соединения. По данным Коэна [6], $LiOOH \cdot H_2O$ кристаллизуется в ромбической сингонии и обладает плотностью d^{25} 1,69.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика работы

Для решения вопроса о действительном составе и характере перекисных соединений лития нами было предпринято систематическое изучение изотерм растворимости тройной системы $LiOH - H_2O_2 - H_2O$ с опреде-

лением состава твердых фаз по методу «остатков» при температурах +10, 0, —10 и —21°. В качестве исходных продуктов применялись: $LiOH \cdot H_2O$, не содержащий Li_2CO_3, полученный действием воды на металлический литий в атмосфере водорода, и концентрированная перекись водорода, освобожденная от стабилизаторов вакуумперегонкой в лабораторной установке.

При изучении изотерм растворимости постоянная температура достигалась при помощи термостата, состоящего из сосуда Дьюара емкостью в 1 л, вмонтированного в десятилитровый сосуд Дьюара. Термостат данной конструкции держит постоянную температуру 0,3—0,5° в пределах не менее 4 час., что было вполне достаточно для установления равновесия в системе $LiOH$ — H_2O_2 — H_2O. Охлаждение до требуемой температуры производилось для +10° — водой, 0° — льдом, —10° — смесью KCl и льда (3 : 7), —21° — смесью $NaCl$ и льда.

Отбор проб производился в сосуде, состоящем из пробирки с отводной трубкой, в которую при помощи резиновой пробки вставлялась воронка со стеклянным фильтром № 3. Во время отбора пробы сосуд для отбора пробы помещался в сосуд Дьюара, содержащий соответствующую охладительную смесь.

Жидкая фаза и твердый остаток анализировались на содержание активного кислорода и Li_2O. Навески, исследуемые на содержание активного кислорода, предварительно стабилизировались в насыщенном растворе борной кислоты, после чего активный кислород определялся титрованием 0,1 N $KMnO_4$ в присутствии H_2SO_4. Навески, исследуемые на содержание Li_2O, переносились водой в конические колбы и кипятились в течение 10—15 мин. для разрушения H_2O_2, после чего Li_2O определяли титрованием 0,1 N H_2SO_4 по фенолфталеину.

Предварительно для каждой температуры определялось графическим методом время установления равновесия (по постоянству содержания активного кислорода в жидкой фазе). При этом было установлено, что равновесие в системе $LiOH$ — H_2O_2 — H_2O в интервале температур +10 и —21° устанавливается практически в течение 1,5—2 час.

Данные изотерм растворимости тройной системы $LiOH$ — H_2O_2 — H_2O

Данные по изучению изотерм растворимости +10, 0, —10 и — 21° системы $LiOH$ — H_2O_2 — H_2O приведены в табл. 1—4 и графически представлены на диаграммах фиг. 1—4, а также в системе прямоугольных координат фиг. 5—8, где по оси абсцисс отложено содержание H_2O_2, а по оси ординат — содержание Li_2O в процентах в жидкой фазе.

Изотермы + 10°, 0°, —10° и —21° показали наличие следующих твердых фаз: $LiOH \cdot H_2O$, $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ и $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$. При температуре —21° твердая фаза $LiOH \cdot H_2O$ отсутствует.

Изотерма —21° ограничена областью замерзания растворов в интервале концентраций H_2O_2 от 0 до 20,69%.

Области существования твердой фазы $LiOH \cdot H_2O$ для всех других изученных температур лежат в следующих пределах концентраций H_2O_2 в жидкой фазе:

Температура	+10°	0°	—10°
Конц. H_2O_2 в жидкой фазе в вес. %	0—4,78	0—4,59	0—4,57

Наиболее интересными твердыми фазами системы являются соединения перекисного типа $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ и ранее неизвестное в литературе соединение $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$.

Таблица 1

Данные растворимости в системе $LiOH — H_2O_2 — H_2O$ при 10°

№ точек	Состав жидкой фазы в вес. %				Состав твердого остатка в вес. %			Состав твердых фаз
	$^1/_2\ O_2$	H_2O_2	Li_2O	H_2O	$^1/_2\ O_2$	Li_2O	H_2O	
26	0,97	2,06	7,03	92,00	0,26	32,50	67,24	$LiOH \cdot H_2O$
27	1,78	3,78	7,27	90,95	0,54	27,88	71,58	То же
9	2,06	4,38	7,33	90,61	2,56	31,43	66,01	»
24	2,25	4,78	8,07	89,68	7,42	28,64	63,94	$LiOH \cdot H_2O + Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$
18	2,20	4,68	7,69	90,11	9,79	15,31	74,90	То же
8	2,44	5,19	7,27	20,29	7,84	10,83	81,33	$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$
1	3,34	7,10	3,92	92,74	20,71	20,55	58,74	То же
6	3,20	8,29	3,35	92,75	17,62	15,45	66,93	»
20	4,30	9,14	3,56	92,14	16,21	15,30	68,49	»
3	7,33	15,58	4,04	88,63	22,25	22,54	55,21	»
23	12,40	26,36	4,55	83,05	20,91	18,17	60,92	»
4	14,54	30,91	4,92	80,54	24,77	22,08	53,15	»
25	19,65	41,78	5,57	74,78	23,10	19,27	57,36	»
7	19,14	40,69	5,48	75,38	23,31	15,13	61,56	$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$
13	20,52	43,63	5,47	74,01	23,85	16,59	59,56	То же
5	22,32	47,45	5,56	72,12	26,66	20,45	52,89	»
11	24,18	51,41	5,62	70,20	25,96	15,78	58,26	»
28	26,48	56,30	5,94	67,58	26,81	19,38	59,81	»
16	27,55	58,57	6,02	66,43	27,56	15,56	56,88	»
29	26,91	57,21	5,81	67,28	29,30	16,08	54,62	$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O + Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$
15	27,48	58,42	5,55	66,97	35,15	15,41	49,44	$Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$
22	27,53	58,53	5,68	66,79	40,07	15,49	44,44	То же
17	30,30	64,42	5,16	64,54	36,75	12,17	51,08	»
10	30,50	64,84	5,00	64,50	37,50	12,27	50,23	»

Таблица 2

Данные растворимости в системе $LiOH—H_2O_2—H_2O$ при 0°

№ точек	Состав жидкой фазы в вес. %				Состав твердого остатка в вес. %			Состав твердых фаз
	$^1/_2\ O_2$	H_2O_2	Li_2O	H_2O	$^1/_2\ O_2$	Li_2O	H_2O	
19	1,49	3,17	7,38	91,13	0,36	30,51	69,13	$LiOH \cdot H_2O$
16	1,75	3,72	7,22	91,03	0,51	30,03	69,46	То же
15	2,13	4,53	7,42	90,35	1,36	32,47	66,17	»
21	2,16	4,59	7,30	90,54	7,26	13,47	79,27	$LiOH \cdot H_2O + Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$
20	3,82	8,12	4,18	92,00	9,89	9,12	80,99	$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$
24	3,57	7,59	3,59	92,84	11,89	11,87	76,24	То же
1	6,43	13,67	3,85	89,72	21,89	19,59	58,52	»
26	11,11	23,62	4,33	84,56	20,60	14,57	64,83	»
29	14,93	31,74	4,76	80,31	24,73	21,73	53,54	»
2	17,69	37,61	5,05	77,26	24,12	19,70	56,18	»
14	18,79	39,95	5,07	76,14	23,60	18,52	57,88	»
30	18,41	39,14	5,19	76,40	25,22	19,59	55,19	$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$
13	19,37	41,18	4,18	76,45	24,78	18,78	56,44	То же
7	20,74	44,09	4,68	74,58	25,15	19,25	55,60	»
12	22,06	46,90	4,27	73,67	26,33	19,35	54,32	»
25/2	24,21	52,96	6,12	68,97	26,66	17,77	55,57	»
11	25,44	54,09	4,52	70,04	26,44	17,66	55,90	»
3	25,46	54,13	5,94	68,60	28,70	17,54	53,76	$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O + Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$
8	25,86	54,98	4,80	69,34	32,43	16,83	49,74	$Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$
9	27,39	58,23	5,00	67,61	38,62	15,66	52,48	То же
23	29,36	62,42	4,97	65,67	37,05	13,94	49,90	»
28	31,31	66,57	3,70	64,99	37,59	13,88	48,53	»
10	32,33	68,73	3,19	64,48	40,13	15,52	44,35	»

Таблица 3

Данные растворимости в системе $LiOH—H_2O_2—H_2O$ при —10°

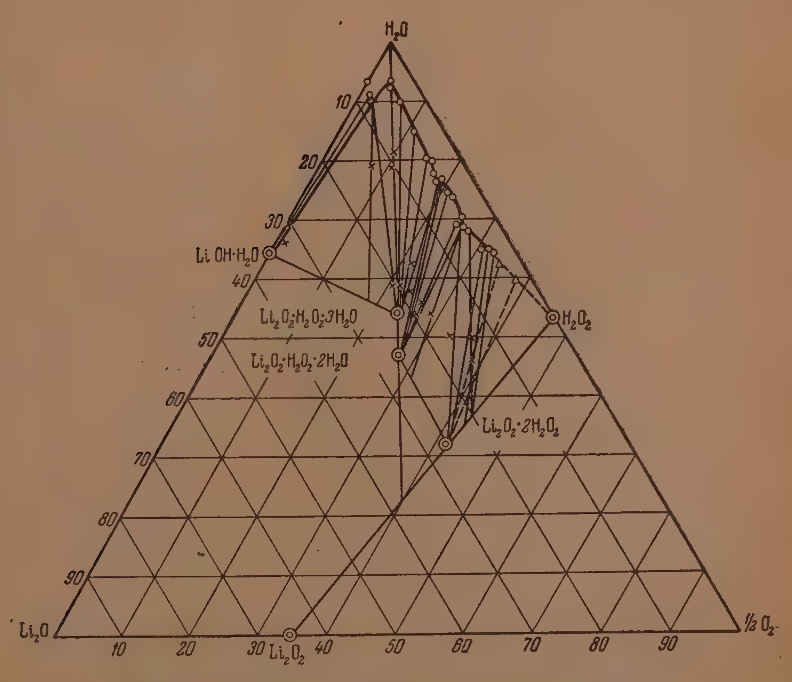
№ точек	Состав жидкой фазы в вес. %				Состав твердого остатка в вес. %			Состав твердых фаз
	$^1/_2$ O_2	H_2O_2	Li_2O	H_2O	$^1/_2$ O_2	Li_2O	H_2O	
2	1,49	3,17	7,31	91,20	1,67	31,34	66,99	$LiOH \cdot H_2O$
1	2,15	4,57	7,80	90,05	2,44	22,75	74,31	То же
18	1,98	4,21	7,76	90,26	4,88	22,00	73,12	$LiOH \cdot H_2O + Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$
7	2,34	4,97	7,05	90,61	8,99	20,94	70,07	То же
22	2,37	5,04	5,08	92,55	12,25	13,78	73,97	$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$
8	2,54	5,40	5,68	91,78	12,29	13,25	74,46	То же
3	4,50	9,57	3,42	92,08	16,40	14,93	68,67	»
4	9,38	19,94	4,20	86,42	17,95	15,21	66,84	»
5	14,51	30,85	4,81	80,68	21,31	17,46	61,23	»
6	17,29	36,76	4,91	77,80	21,92	16,12	61,96	»
11	18,68	39,71	4,77	76,55	21,19	14,92	63,89	»
13	18,95	40,29	5,02	76,03	23,06	14,99	61,95	$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O + Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O_2$
9	22,00	46,47	5,25	72,75	24,85	17,33	57,82	$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$
19	24,05	51,13	5,37	70,58	26,83	19,71	53,46	То же
10	25,61	54,45	5,59	68,80	28,19	18,63	53,18	$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O + Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$
14	25,32	53,83	5,64	69,04	34,06	14,45	51,49	$Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$
12	28,75	61,12	4,58	66,67	39,17	18,13	42,70	То же
21	30,55	64,95	3,92	65,53	36,74	12,26	51,00	»
20	35,59	75,66	2,38	62,03	40,75	11,54	47,71	»

Таблица 4

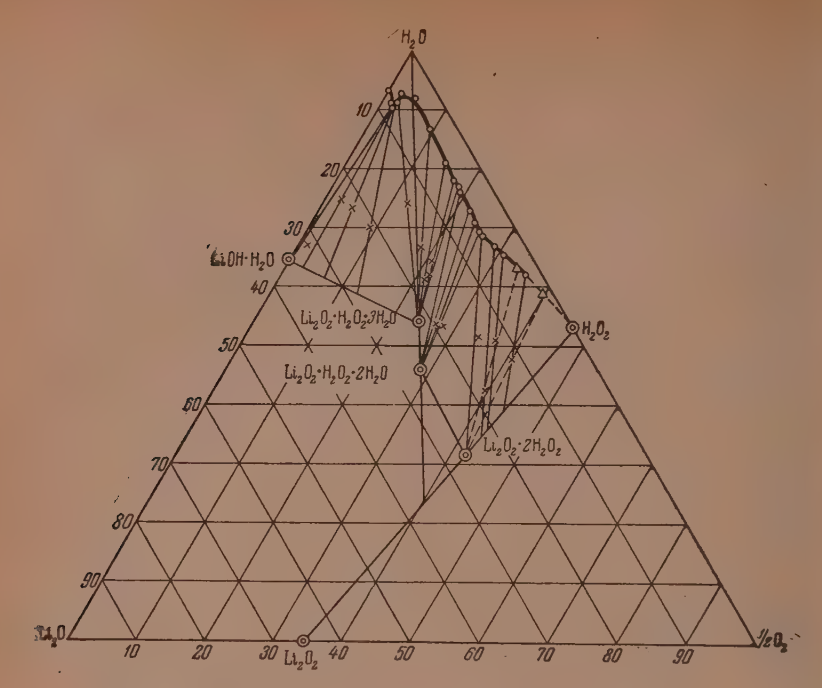
Данные растворимости в системе $LiOH—H_2O_2—H_2O$ при —21°

№ точек	Состав жидкой фазы в вес. %				Состав твердого остатка в вес. %			Состав твердых фаз
	$^1/_2$ O_2	H_2O_2	Li_2O	H_2O	$^1/_2$ O_2	Li_2O	H_2O	
15	10,80	22,96	4,29	84,91	—	—	100	Лед
6	9,73	20,69	3,85	86,42	17,43	13,24	69,33	$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$
1	13,13	27,91	4,44	82,43	19,87	16,00	64,13	То же
12	17,06	36,27	5,09	77,85	23,52	20,28	56,20	»
14	17,95	38,16	5,14	76,91	23,71	18,76	57,53	»
2	17,47	37,14	4,95	77,58	24,11	18,42	57,47	$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$
17	18,86	40,10	5,00	76,14	22,59	15,31	61,60	То же
16	22,94	48,77	5,12	71,94	24,60	12,53	62,87	»
8	24,62	52,34	5,34	70,04	25,47	16,61	97,92	»
9	26,05	55,32	5,31	68,64	27,13	12,41	60,46	»
3	25,51	54,23	5,43	69,06	37,75	15,54	46,17	$Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$
10	26,85	57,08	6,13	67,02	34,42	12,07	53,51	То же
22	27,59	58,66	4,08	68,33	33,63	13,05	53,32	»
21	27,90	59,32	4,01	68,09	38,10	16,37	45,53	»
11	31,18	66,29	4,69	64,13	35,67	10,17	54,16	»
19	31,89	67,80	2,76	65,35	39,61	12,49	47,90	»
4	34,09	72,43	3,53	62,38	36,60	10,01	53,39	»
18	39,49	83,96	2,24	58,27	40,38	8,81	50,81	»

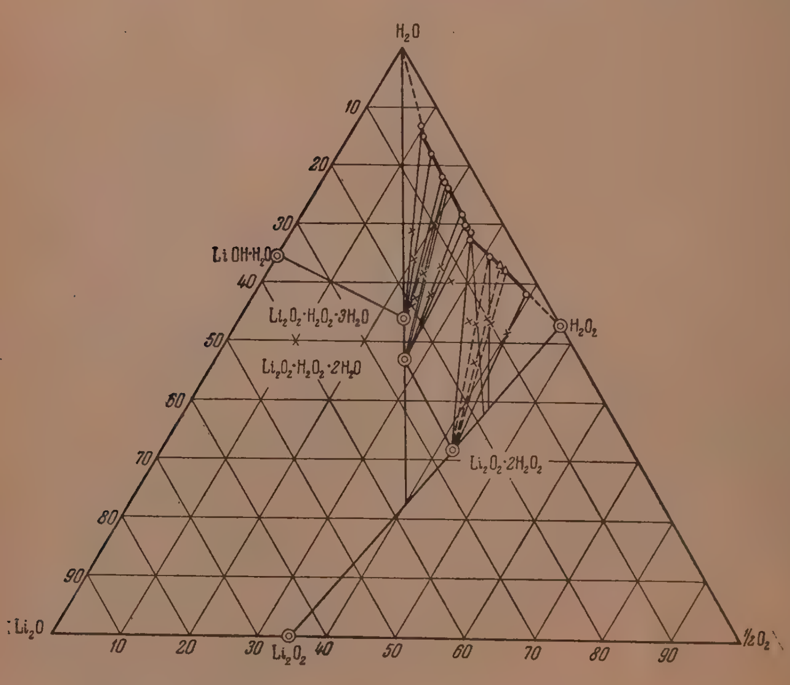
Фиг. 1. Изотерма +10° системы $LiOH — H_2O_2—H_2O$



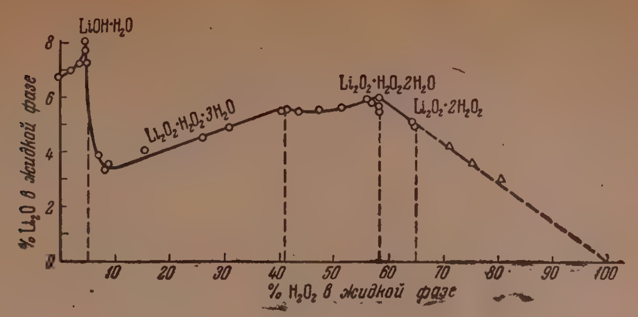
Фиг. 2. Изотерма 0° системы $LiOH — H_2O_2 — H_2O$



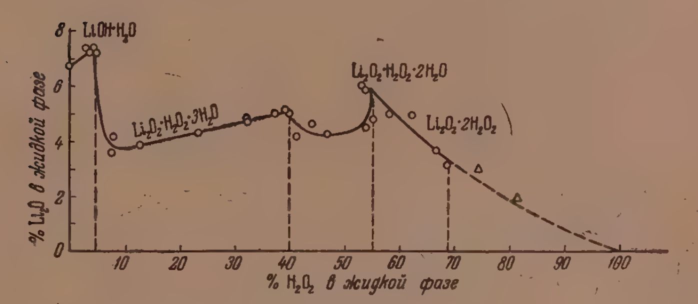
Фиг. 3. Изотерма — 10° системы LiOH — H_2O_2 — H_2O



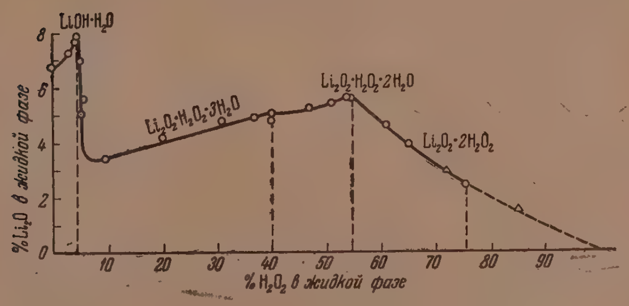
Фиг. 4. Изотерма —21° системы LiOH — H_2O_2 — H_2O



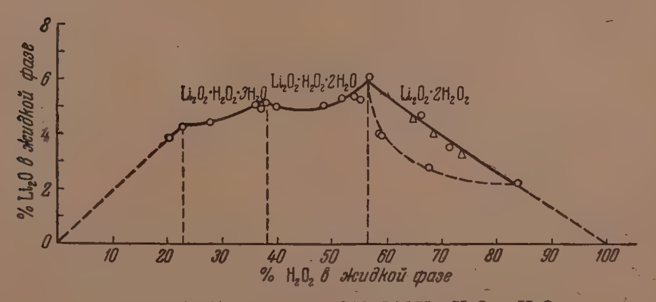
Фиг. 5. Изотерма +10° системы LiOH — H_2O_2 — H_2O



Фиг. 6. Изотерма 0° системы LiOH — H_2O_2 — H_2O

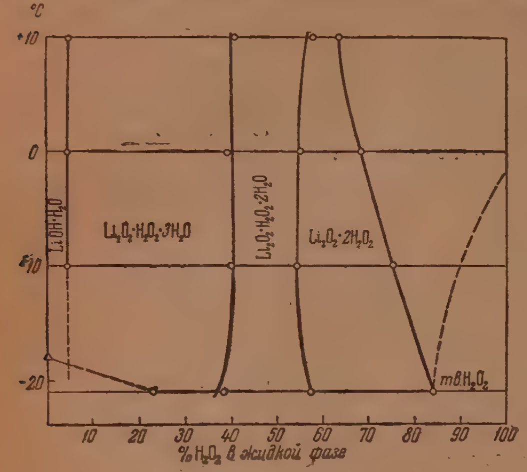


Фиг. 7. Изотерма —10° системы LiOH—H_2O_2—H_2O



Фиг. 8. Изотерма —21° LiOH—H_2O_2—H_2O

С понижением температуры область существования соединени: $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ уменьшается. Минимальная область существования твер дой фазы $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ лежит при температуре —10°. При повыше нии температуры до 0° и + 10°, а также при уменьшении ее до —21 она несколько увеличивается. Твердая фаза $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ обладае при 0° наименьшей раствори мостью (4,18÷4,80% Li_2O жидкой фазе).



Фиг. 9 Политермическая диаграмма пределов существования твердых фаз в насыщенных растворах тройной системы: $LiOH — H_2O_2 — H_2O$

Диаграммы фиг. 5—8 ха рактеризуются наличием чет ко выраженных двух кривых соответствующих двум фаза: $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ и $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$.

Таким образом, вопреки Коэну, можно сделать вывод что соединение $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ существует.

При понижении темпера туры область существовани: соединения $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ уве личивается. Если при 10° соединение $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ суще ствует только в предела: 6,27% концентрации H_2O (58,57% ÷ 64,84 % H_2O_2 жидкой фазе), то при —21°он занимает уже область 26,88% H_2O_2 (57,08%÷83,96% H_2O_2 в жидкой фазе).

В области высоких концентраций H_2O_2 в жидкой фазе идет сильно разложение. Поэтому лучи состав жидкой фазы — состав твердого остатк смещены на диаграммах фиг. 1—4, вправо от фигуративной точки соответствующей твердой фазе $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$. Направления, по которы должны были бы проходить эти лучи, показаны на треугольниках Гиббс (фиг. 1—4) пунктирными линиями.

На основании данных растворимости в системе $LiOH — H_2O_2 — H_2O$ полученных для температур +10°, 0°,— 10°,—21°, была построена поли термическая диаграмма (фиг. 9), которая характеризуется наличием сем полей. Пунктирными линиями на диаграмме представлены те област системы, которые нами не исследованы. Кривая замерзания H_2O_2 нане сена по данным Миронова и Бергмана [11].

Как было установлено, $LiOH \cdot H_2O$ вызывает более сильное разложе ние H_2O_2, чем $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$. Поэтому в областях высоких концентра ций H_2O_2 в качестве исходного продукта применялся $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ На диаграмме фиг. 8 для изотермы —21° пунктирной линией показа состав жидкой фазы, соответствующей равновесному состоянию в то случае, когда в качестве исходного продукта применялся $LiOH \cdot H_2O$

В этих условиях тому же содержанию Li_2O в жидкой фазе соотве ствует меньшее содержание H_2O_2.

Твердые фазы системы $LiOH — H_2O_2 — H_2O$ были нами выделены подвергнуты изучению методами физико-химического анализа.

ВЫВОДЫ

1. Методом растворимости изучена тройная система $LiOH — H_2O_2 —$ — H_2O при температурах +10, 0,— 10, —21° и построены соответству щие кривые изотерм растворимости и политермы в интервале температу от +10° до —21°.

2. Изучение растворимости тройной системы $LiOH — H_2O_2 — H_2O$ с определением состава твердых фаз по методу «остатков» позволило установить существование следующих перекисных соединений лития: $Li_2O_2H_2O_2 \cdot 3H_2O$, $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ и $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$.

3. Утверждение Коэна об отсутствии соединения $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, ранее установленного Форкраном, не подтверждается.

Соединение $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ существует в широком температурном интервале и в широких пределах концентрации перекиси водорода $5{,}0 \div 40{,}0\%$ H_2O_2.

4. Установлено существование ранее неизвестного соединения $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, устойчивого при концентрациях H_2O_2 в жидкой фазе более 50%. Верхний предел устойчивости $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ ограничивается концентрацией перекиси водорода в жидкой фазе 64,8% при $+10°$ и 84,0% при $—21°$.

5. Выделенные при изучении системы твердые фазы в дальнейшем были подвергнуты исследованию рядом физико-химических методов.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
26. VII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

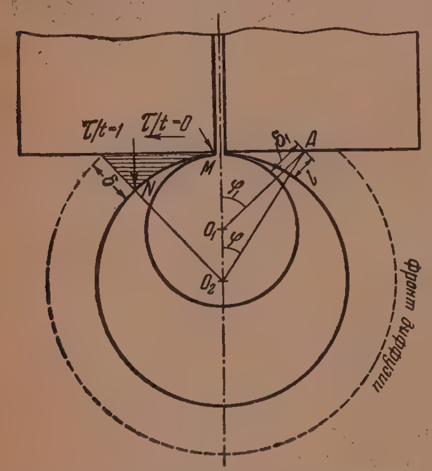
1. R. de Forcrand, C. r. 130, 1465 (1900).
2. J. Milbauer, Chem. Z. 40, 587 (1916).
3. F. Fischer, H. Ploetze, Z. anorg. Chem. 75, 30 (1912).
4. P. Pierron, Bull. Soc. Chim. 6, 235 (1939).
5. P. Winternitz, Ам. пат. 2488485, Nov. 1949.
6. A. J. Cohen, J. Am. Chem. Soc. 74, 15, 3726 (1952).
7. J. K. Thompson, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc. 73, 1243(1951).
8. F. Feher, Ang. Chem. 51, 497 (1938).
9. A. Aguzzi, F. Genoni, Gazz. chim. Ital. 68, 816 (1938).
10. F. Feher, Ber. 11, 1389 (1953).
11. К. Е. Миронов и А. Г. Бергман, ДАН 81, 6, 1081 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 3

С. Г. МАЙРАНОВСКИЙ и М. Б. НЕЙМАН

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ДИФФУЗИОННОГО ТОКА С УЧЕТОМ ЭКРАНИРОВАНИЯ ЧАСТИ ПОВЕРХНОСТИ КАПЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

При выводе уравнений для диффузионного тока в полярографии пренебрегают тем, что часть поверхности ртутного капельного электрода экранирована нижним срезом капилляра. В настоящей работе сделана оценка влияния экранирования на величину предельного диффузионного тока.



Фиг. 1. Схема для расчета эффекта экранирования (левая половина экранированного пространства заштрихована)

Пусть фронт диффузии, распространяющийся от поверхности электрода вглубь раствора, достигает точки A на нижней поверхности капилляра (фиг. 1) в момент времени $t = \tau$. Тогда изменение концентрации деполяризатора в этой точке в последующее время (без учета сферичности капельного электрода) [1,2] выразится соотношением:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2}, \qquad (1)$$

где D — коэффициент диффузии деполяризатора; x — расстояние от поверхности капли.

Для упрощения расчетов воспользуемся понятием об условной толщине диффузионного слоя [3], равной в данном случае $\delta = \sqrt{{}^3/_7\pi D t}$. Значение $\partial c_A/\partial x$ в точке A близко к нулю [4], на поверхности же электрода оно равно c_A/l [3], где l — расстояние точки A до поверхности капли, поэтому вторую производную концентрации по расстоянию можно приближенно представить в виде $\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \approx -\frac{c_A}{l^2}$, так что

$$\left(\frac{\partial c_A}{\partial t}\right)_A \approx -D\frac{c_A}{l^2}. \qquad (2)$$

Это приближение, как будет видно из дальнейшего, существенно не отразится на конечных результатах.

В момент $t = \tau$ расстояние l равно толщине диффузионного слоя δ, в последующее время оно уменьшается вследствие роста капли. Из рассмотрения фиг. 1 следует, что

$$l = \frac{r(1-\cos\varphi)}{\cos\varphi} = \frac{2r\sin^2\frac{\varphi}{2}}{\cos\varphi}, \qquad (3)$$

где r — радиус капли.

При малых значениях φ_i, когда справедливы соотношения

$$\varphi_i \approx \sin \varphi_i \ (4) \ \text{и} \ \cos \varphi_i \approx 1, \tag{5}$$

на основании уравнения (3) можно написать:

$$l / l_1 = \frac{r_1}{r} = \left(\frac{t_1}{t}\right)^{1/3}. \tag{6}$$

Полагая $t_1 = \tau$, из уравнения (6) получаем:

$$l = \delta \left(\frac{\tau}{t}\right)^{1/3}. \tag{7}$$

После подстановки l из уравнения (7) в (2) имеем:

$$\left(\frac{\partial c_A}{\partial t}\right)_A = - D \frac{c_A t^{2/3}}{\delta^2 \tau^{2/3}}, \tag{8}$$

откуда после разделения переменных и интегрирования в пределах от до t $(\tau \leqslant t)$, находим:

$$\ln \frac{c_A}{c_0} = - {}^3/_5 D \frac{t^{5/3} - \tau^{5/3}}{\delta^2 \tau^{2/3}}, \tag{9}$$

где c_0 — концентрация в массе раствора.

После подстановки в уравнение (9) значения $\delta^2 = {}^3/_7 \pi D \tau$ и преобразования имеем для c_A:

$$c_A = c_0 e^{-{}^7/_5 \pi \left[\left(\frac{t}{\tau}\right)^{5/3} - 1\right]}. \tag{10}$$

Для градиента концентраций на поверхности капли против точки A можно написать:

$$\left(\frac{\partial c_A}{\partial x}\right)^{\text{экр}}_{x=0} \approx \frac{c_A}{l} = \frac{c_A t^{1/3}}{\tau^{1/3} \sqrt{{}^3/_7 \pi D \tau}}. \tag{11}$$

Градиент концентраций на неэкранированной поверхности без учета ее сферичности равен [4]

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^{\text{неэкр}}_{x=0} = \frac{c_0}{\sqrt{{}^3/_7 \pi D t}}. \tag{12}$$

Из выражений (10), (11) и (12) вытекает, что

$$\left(\frac{\partial c_A}{\partial x}\right)^{\text{экр}}_{x=0} : \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^{\text{неэкр}}_{x=0} = \frac{t^{5/6}}{\tau^{5/6}} e^{-\frac{7}{5\pi}\left[\left(\frac{t}{\tau}\right)^{5/3} - 1\right]} \tag{13}$$

Введем новую переменную $y = \frac{\tau}{t}$, меняющуюся для данного момента времени вдоль дуги M (фиг. 1) от 0 до 1. График изменения отношения градиентов концентраций в зависимости от y для произвольного момента времени приведен на фиг. 2. Среднее мгновенное значение отношения градиентов по всей экранированной поверхности имеет вид:

$$\left[\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^{\text{экр}}_{x=0} \Big/ \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^{\text{неэкр}}_{x=0}\right]_{\text{ср}} = \int\limits_{y=0}^{y=1} y^{-5/6} e^{-\frac{7}{5\pi}\left(y^{-5/3} - 1\right)} dy = M. \tag{14}$$

Из уравнения (14) следует, что величина M, по крайней мере при введенных нами упрощениях, не зависит от времени и ее значение равно $\sim 0{,}554$ (графическое интегрирование). Следовательно, можно считать, что средняя плотность тока на экранированных участках поверхности

капли почти вдвое ниже соответствующей величины для неэкранированных участков.

Выведем выражение для общей силы тока. Из рассмотрения фиг. 1 следует, что величина экранированной поверхности равна:

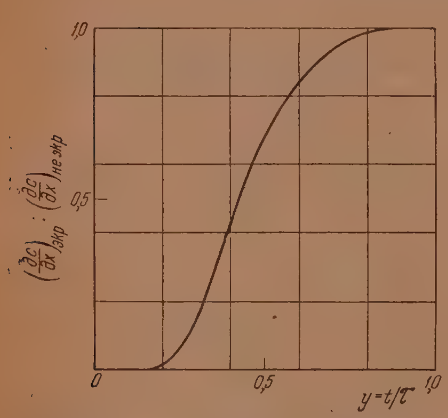
$$S_{\text{экр}} = 2\pi r^2 \frac{\sqrt{3/_7 \pi Dt}}{r + \sqrt{3/_7 \pi Dt}}. \quad (15)$$

При небольших периодах капания $r \gg \sqrt{3/_7 \pi Dt}$ и уравнение (15) можно представить в виде:

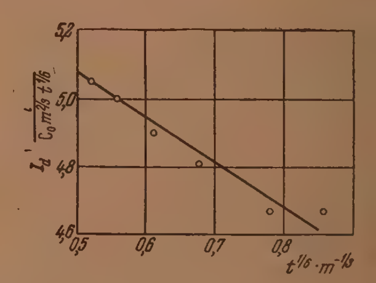
$$S_{\text{экр}} \approx 2\pi r \sqrt{3/_7 \pi Dt}. \quad (16)$$

Выражение для тока с учетом поправок на сферичность электрода [1,2] и уменьшенную плотность тока на экранированных участках имеет вид:

$$i = nFDc_0 (4\pi r^2 - 2\pi r \sqrt{3/_7 \pi Dt}) \left(\frac{1}{\sqrt{3/_7 \pi Dt}} + \frac{1}{r} \right) +$$
$$+ 2\pi r \sqrt{3/_7 \pi Dt} \cdot nFDc_0 M \left(\frac{1}{\sqrt{3/_7 \pi Dt}} + \frac{1}{r} \right). \quad (17)$$



Фиг. 2. Зависимость отношения градиентов концентрации на экранированной и неэкранированной частях поверхности от y (для данного t)



Фиг. 3. Зависимость константы диффузионного тока от $t^{1/6} m^{-1/3}$ для капилляра с лопаточкой. Раствор 2,07 мМ при $h = 40$ см; $M = 2,25$; $t = 0,512$ сек.

Здесь первое слагаемое представляет собой долю тока с неэкранированной поверхности, второе — с экранированной. После преобразования уравнение (17) приобретает вид:

$$i = nFDc_0 \cdot 4\pi r^2 \left(\frac{1}{\sqrt{3/_7 \pi Dt}} + \frac{1}{r} \right) \left[1 - \frac{\sqrt{3/_7 \pi Dt}}{2r} (1 - M) \right]. \quad (18)$$

Подставляя в уравнение (18) значение $r = 0,026 (mt)^{1/3}$, раскрывая квадратные скобки и интегрируя в пределах времени образования капли t_0, получим для среднего значения тока:

$$\bar{i} = 607 nD^{1/2} c_0 m^{2/3} t^{1/6} (1 + 39 (mt_0)^{-1/3} (Dt_0)^{1/2} -$$
$$- 8,7 (mt_0)^{-1/3} (Dt_0)^{1/2} - 35 (mt_0)^{-2/3} Dt_0). \quad (19)$$

При рассмотрении явлений, происходящих у экранированной поверхности, мы не учли того, что концентрация деполяризатора у нижнего

среза капилляра, обедненная в период роста капли, после отрыва капли не успевает восстановиться до значения c_0, соответствующего концентрации в массе раствора. Это приводит, с одной стороны, к уменьшению значения M, по сравнению с найденным из уравнения (14), с другой — к увеличению эффективной экранированной поверхности.

Величина этого эффекта зависит в основном от площади нижнего среза капилляра и перемешивания раствора при отрыве капель, т. е. определяется лишь свойствами данного капилляра. Подобным же образом влияет вытеснение обедненного раствора из экранированного пространства в процессе роста ртутной капли. Для учета этих факторов перед вторым членом в квадратных скобках выражения (18) следует ввести поправочный коэффициент $B \geqslant 1$, величина которого различна для разных капилляров. Особенно велико значение B для капилляров с принудительным отрывом капель при помощи лопаточки [5], значительно увеличивающей экранированную поверхность. На фиг. 3 представлены результаты опытов с таким капилляром, для которого величина B оказалась равной ~ 6.

Возможен и другой случай, когда внешний диаметр капилляра сужается у нижнего конца. При этом уменьшается площадь нижнего среза капилляра и сокращается экранированная поверхность. Для этого случая величина B может быть меньше единицы. Таким образом, имеем окончательно:

$$\overline{i} = 607nD^{1/2}c_0m^{2/3}t_0^{1/6}[1 + 39m^{-1/3}t_0^{1/6}D^{1/2} - B(8{,}7m^{-1/3}t_0^{1/6}D^{1/2} + 35m^{-2/3}t_0^{1/3}D)]. \qquad (20)$$

Только различными значениями B для разных капилляров можно объяснить, по нашему мнению, большие расхождения в численных значениях коэффициента A перед поправочным членом исправленного уравнения Ильковича, найденных экспериментально различными исследователями [1, 2, 6, 7].

Влиянием экранирования можно объяснить также снижение константы диффузионного тока при больших периодах капания. На это явление впервые обратили внимание Л. и Т. Мейтс [6], однако объяснить его они не смогли. Из выражения (19) видно, что сильнее всего от t_0 зависит последний поправочный член (mt_0 для одного и того же капилляра постоянно), однако величина его становится ощутимой лишь при высоких t_0. Для точного учета этой зависимости следует пользоваться выражением (15) вместо (16), а также иметь в виду, что при больших t_0 условия (4,5) становятся неточными, что сказывается на величине M. Это, однако, не влияет на общий ход зависимости константы диффузионного тока от t_0*.

ВЫВОДЫ

1. Дана оценка влияния экранирования капельного электрода на величину диффузионного тока.

2. Показано, что экранирование части поверхности электрода приводит к уменьшению поправочного коэффициента на сферичность в исправленном уравнении Ильковича.

3. Несовпадение экспериментально найденных различными авторами величин поправочного коэффициента, учитывающего сферичность электрода,

---

* После окончания настоящей работы мы познакомились со статьей Мацуда [8], который также учитывал экранирование, сводя его действие к уменьшению объема диффузионного слоя за счет находящегося в нем конца капилляра. Учет экранирования, по Мацуда, приводит для всех капилляров к уменьшению поправочного члена на сферичность в 1,54 раза, без изменения его знака.

между собой и с теоретически выведенным значением объяснено различной степенью экранирования электрода.

4. Увеличением степени экранирования объяснено снижение константы диффузионного тока при очень больших периодах капания.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
29. VII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Lingane a. B. A. Loveridge, J. Am. Chem. Soc. 72, 438 (1950).
2. H. Strehlow u. M. Stackelberg, Z. Elektrochem. 54, 51 (1950).
3. С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИЛ, М., (1951), стр. 578.
4. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, М. (1952), стр. 87.
5. Е. М. Скобец и Н. С. Кавецкий, Зав. лаб. 15, 1299 (1949).
6. L. Meites a. T. Meites, J. Am. Chem. Soc. 73, 395 (1951).
7. W. Hans u. W. Jensch, Z. Elektrochem. 56, 648 (1952).
8. H. Matsuda, Bull. 26, 342 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 3

К. Н. АНИСИМОВ, Н. Е. КОЛОБОВА, А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 6. ПОЛНЫЕ ЭФИРЫ β-ИЗОПРОПОКСИВИНИЛФОСФИНОВОЙ, β-ИЗОБУТОКСИВИНИЛФОСФИНОВОЙ И β-ИЗОАМИЛОКСИВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТ

В предыдущем сообщении нами были описаны полные эфиры β-алкоксивинилфосфиновых кислот, полученные действием спиртов на хлорангидриды β-этоксивинилфосфиновой, β-н.пропоксивинилфосфиновой, β-н.бутоксивинилфосфиновой и β-н.гексилоксивинилфосфиновой кислот в присутствии пиридина [1].

С целью более широкого и глубокого исследования этих интересных соединений мы решили провести синтез полных эфиров β-изопропоксивинилфосфиновой, β-изобутоксивинилфосфиновой и β-изоамилоксивинилфосфиновой кислот.

Для получения этих соединений нами был использован ранее описанный метод, при помощи которого были приготовлены метиловые, этиловые, н.пропиловые, изопропиловые, н.бутиловые, изобутиловые, аллиловые, н.гексиловые, β-метоксиэтиловые и β-этоксиэтиловые эфиры β-изопропоксивинилфосфиновой, β-изобутоксивинилфосфиновой и β-изоамилоксивинилфосфиновой кислот.

Синтезированные соединения представляют собой прозрачные жидкости, хорошо перегоняющиеся в вакууме и длительное время хранящиеся без изменения; все эфиры растворяются в обычных органических растворителях, в воде растворяются только метиловые, β-метоксиэтиловые и β-этоксиэтиловые эфиры; аллиловые эфиры полимеризуются в присутствии перекисей и сополимеризуются с метилметакрилатом и другими непредельными соединениями. Физические свойства полученных соединений представлены в табл. 1—3.

Таблица 1

Формула вещества	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$i\text{-}C_3H_7\text{—O—CH=CHPO(OCH}_3)_2$	94—95 (2)	1,4438	1,1042
$i\text{-}C_3H_7\text{—O—CH=CHPO(OC}_2H_5)_2$	103 (1)	1,4428	1,0450
$i\text{-}C_3H_7\text{—O—CH=CHPO(O—C}_3H_7\text{-}n)_2$	113 (1)	1,4439	1,0141
$i\text{-}C_3H_7\text{—O—CH=CHPO(O—C}_3H_7\text{-}i)_2$	99 (2)	1,4360	0,9973
$i\text{-}C_3H_7\text{—O—CH=CHPO(O—C}_4H_9\text{-}n)_2$	132—133 (2)	1,4460	0,9910
$i\text{-}C_3H_7\text{—O—CH=CHPO(O—C}_4H_9\text{-}i)_2$	116 (1)	1,4440	0,9847
$i\text{-}C_3H_7\text{—O—CH=CHPO(OC}_3H_5)_2$	120 (2)	1,4651	1,0448
$i\text{-}C_3H_7\text{—O—CH=CHPO(OC}_6H_{13}\text{-}n)_2$	149 (2)	1,4498	0,9628
$i\text{-}C_3H_7\text{—O—CH=CHPO(OCH}_2\text{—CH}_2\text{—OCH}_3)_2$	155 (3)	1,4555	1,1002
$i\text{-}C_3H_7\text{—O—CH=CHPO(O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OC}_2H_5)_2$	155 (1)	1,4520	1,0652

Таблица 2

Формула вещества	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
i-C_4H_9—O—CH=CHPO$(OCH_3)_2$	105 (2)	1,4487	1,0831
i-C_4H_9—O—CH=CHPO$(OC_2H_5)_2$	110 (2)	1,4435	1,0310
i-C_4H_9—O—CH=CHPO$(OC_3H_7$-$n)_2$	124 (2)	1,4442	1,0014
i-C_4H_9—O—CH=CHPO$(OC_3H_7$-$i)_2$	120 (2)	1,4405	0,9948
i-C_4H_9—O—CH=CHPO$(OC_4H_9$-$n)_2$	144 (1)	1,4470	0,9849
i-C_4H_9—O—CH=CHPO$(OC_4H_9$-$i)_2$	135 (2)	1,4440	0,9804
i-C_4H_9—O—CH=CHPO$(OC_3H_5)_2$	130 (1)	1,4643	1,0417
i-C_4H_9—O—CH=CHPO$(OC_6H_{13}$-$n)_2$	165 (1)	1,4498	0,9597
i-C_4H_9—O—CH=CHPO$(OCH_2$—CH_2—$OCH_3)_2$	163 (2)	1,4543	1,0900
i-C_4H_9—O—CH=CHPO$(OCH_2$—CH_2—$OC_2H_5)_2$	170 (2)	1,4509	1,0533

Таблица 3

Формула вещества	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$(CH_3)_2$—CH—CH_2—CH_2—O—CH=CHPO$(OCH_3)_2$	109,5 (1)	1,4508	1,0667
$(CH_3)_2$—CH—CH_2—CH_2—O—CH=CHPO$(OC_2H_5)_2$	119 (1)	1,4464	1,0928
$(CH_3)_2$—CH—CH_2—CH_2—O—CH=CHPO$(OC_3H_7$-$n)_2$	132 (1)	1,4482	0,9960
$(CH_3)_2$—CH—CH_2—CH_2—O—CH=CHPO$(OC_3H_7$-$i)_2$	120 (2)	1,4418	0,9866
$(CH_3)_2$—CH—CH_2—CH_2—O—CH=CHPO$(OC_4H_9$-$n)_2$	148 (1)	1,4490	0,9896
$(CH_3)_2$—CH—CH_2—CH_2—O—CH=CHPO$(OC_4H_9$-$i)_2$	145 (2)	1,4458	0,9734
$(CH_3)_2$—CH—CH_2—CH_2—O—CH=CHPO$(OC_3H_5)_2$	137 (1)	1,4645	1,0335
$(CH_3)_2$—CH—CH_2—CH_2—O—CH=CHPO$(O$—C_6H_{13}-$n)_2$	171 (1)	1,4500	0,9618
$(CH_3)_2$—CH—CH_2—CH_2—O—CH=CHPO$(OCH_2$—CH_2—$OCH_3)_2$	173 (1)	1,4550	1,0758
$(CH_3)_2$—CH—CH_2—CH_2—O—CH=CHPO$(OCH_2$—CH_2—$OC_2H_5)_2$	179 (1)	1,4527	1,0453

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полные эфиры β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты

Метиловый эфир β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты i-C_3H_7OCH = CHPO$(OCH_3)_2$. 3,2 г метилового спирта, 7,9 г сухого пиридина и 60 мл сухого бензола помещены в трехгорлую колбу с мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой. При хорошем охлаждении и перемешивании прибавлено 10,15 г хлорангидрида β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты. После прибавления всего хлорангидрида реакционная смесь была нагрета около часа на водяной бане, затем осадок отфильтрован, фильтрат обработан насыщенным раствором соды, а затем высушен прокаленным сульфатом натрия. Бензол был отогнан на водяной бане, а остаток разогнан под вакуумом. После второй последовательной разгонки выделено 6 г (62% от теорет.) вещества с т. кип. 94—95° (2 мм); d_4^{20} 1,1042; n_D^{20} 1,4438

Найдено %: C 43,04; 42,96; H 8,09; 8,00
$C_7H_{15}O_4P$. Вычислено %: C 43,29; H 7,73

Вышеописанным путем были получены остальные полные эфиры β-изоалкоксивинилфосфиновых кислот.

Этиловый эфир β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты i-C_3H_7OCH = CHPO$(OC_2H_5)_2$. Из 4,6 г абсолютного спирта, 7,9 г пири-

дина и 10,15 г хлорангидрида β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты было выделено 8,5 г вещества с т. кип. 103° (1 мм); d_4^{20} 1,0450; n_D^{20} 1,4428

Найдено %: C 48,50; 48,38; H 8,44; 8,24
$C_9H_{19}O_4P$. Вычислено %: C 48,64; H 8,54

н. Пропиловый эфир β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты $i\text{-}C_3H_7OCH=CHPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$. Из 6 г н. пропилового спирта, 7,9 г сухого пиридина и 10,15 г хлорангидрида β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты получено 9 г вещества (72%) с т. кип. 113° (1 мм); d_4^{20} 1,0141; n_D^{20} 1,4439

Найдено %: C 52,61; 52,78; H 9,37; 9,42
$C_{11}H_{23}O_4P$. Вычислено %: C 52,80; H 9,92

Изопропиловый эфир β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты $i\text{-}C_3H_7OCH=CHPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$. К 6 г изопропилового спирта и 7,9 г пиридина прибавлено 10,15 г хлорангидрида изопропоксивинилфосфиновой кислоты. После трехкратной разгонки выделено 7 г эфира с т. кип. 99° (2 мм); d_4^{20} 0,9973; n_D^{20} 1,4360

Найдено %: P 12,43; 12,37
$C_{11}H_{23}O_4P$. Вычислено %: P 12,40

н. Бутиловый эфир β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты $i\text{-}C_3H_7OCH=CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$. К смеси, состоящей из 7,4 г н. бутилового спирта и 7,9 г пиридина, прилито 10, 15 г хлорангидрида β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты. После второй разгонки получили эфира 9,3 г с т. кип. 132—133° (2 мм); d_4^{20} 0,9910; n_D^{20} 1,4460

Найдено %: C 55,77; 55,71; H 9,86; 10,01
$C_{13}H_{27}O_4P$. Вычислено %: C 56,11; H 9,71

Изобутиловый эфир β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты $i\text{-}C_3H_7OCH=CHPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$. К 7,4 г изобутилового спирта и 7,9 г пиридина прибавлено 10,15 г хлорангидрида β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты. После трехкратной разгонки выделено 9 г вещества с т. кип. 116° (1 мм); d_4^{20} 0,9847; n_D^{20} 1,4440

Найдено %: C 56,21; 56,00; H 9,89; 9,86
$C_{13}H_{27}O_4P$. Вычислено %: C 56,11; H 9,71

Аллиловый эфир β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты $i\text{-}C_3H_7OCH=CHPO(OC_3H_5)_2$. К смеси, состоящей из 5,8 г аллилового спирта и 8 г пиридина, прилито 10,15 г хлорангидрида β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты. После трех разгонок было выделено 8 г (54%) вещества с т. кип. 120° (2 мм); d_4^{20} 1,0448; n_D^{20} 1,4651

Найдено %: C 53,88; 54,02; H 8,10; 7,95
$C_{11}H_{19}O_4P$. Вычислено %: C 53,65; H 7,72

н. Гексиловый эфир β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты $i\text{-}C_3H_7OCH=CHPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$. К 10, 21 г н. гексилового спирта и 7,9 г пиридина прибавлено 10, 15 г хлорангидрида β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты. При разгонке получено 8,5 г вещества с т. кип. 149° (2 мм); d_4^{20} 0,9628; n_D^{20} 1,4498

Найдено %: C 61,17; 61,13; H 10,58; 10,58
$C_{17}H_{35}O_4P$. Вычислено %: C 61,07; H 10,47

β-Метоксиэтиловый эфир β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты $i\text{-}C_3H_7OCH=CHPO(OCH_2-CH_2OCH_3)_2$. Из 7,6 г монометилового эфира этиленгликоля, 7,9 г пиридина и 10,15 г хлорангидрида β-изопроп-

оксивинилфосфиновой кислоты выделено 8 г (57% от теорет.) вещества с т. кип. 155° (3 мм); d_4^{20} 1,1002; n_D^{20} 1,4555

Найдено %: C 46,81; 46,91; H 8,11; 8,19
$C_{11}H_{23}O_6P$. Вычислено: %: C 46,80; H 8,15

β-Этоксиэтиловый эфир β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты i-$C_3H_7OCH = CHPO(OCH_2 = CH_2OC_2H_5)_2$. 10,15 г хлорангидрида прибавлены к смеси, состоявшей из 9 г моноэтилового эфира этиленгликоля, 7,9 г пиридина и 100 мл бензола. В результате разгонки выделено 5 г эфира с т. кип. 155° (1 мм); d_4^{20} 1,0652; n_D^{20} 1,4520

Найдено %: C 49,98; 50,10; H 8,78; 8,98
$C_{13}H_{27}O_6P$. Вычислено %: C 50,32; H 8,70

Полные эфиры β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты

Метиловый эфир β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты i-$C_4H_9OCH{=}{=}CHPO(OCH_3)_2$. В 75 мл бензола были растворены 3,2 г метилового спирта и 7,9 г пиридина. К этому раствору прибавлено 10,85 г хлорангидрида β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 7,7 г (75% от теорет.) эфира с т. кип. 105° (2 мм); d_4^{20} 1,0831; n_D^{20} 1,4487

Найдено %: C 46,24; 45,99; H 8,08; 8,09
$C_8H_{17}O_4P$. Вычислено %: C 46,15; H 8,17

Метиловый эфир β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты — прозрачная жидкость, растворимая в обычных органических растворителях и в воде.

Этиловый эфир β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты i-$C_4H_9OCH{=}{=}CHPO(OC_2H_5)_2$. К 4,6 г этилового спирта и 7,9 г пиридина, растворенных в 60 мл бензола, прилито 10,85 г хлорангидрида β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты. При т. кип. 110° (2 мм) был выделен эфир в количестве 8,6 г (73% от теорет.); d_4^{20} 1,0310; n_D^{20} 1,4435

Найдено %: C 50,48; 50,26; H 8,67; 8,73
$C_{10}H_{21}O_4P$. Вычислено %: C 50,84; H 8,89

н. Пропиловый эфир β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты i-$C_4H_9OCH{=}CHPO(OC_3H_7$-$n)_2$. 10,85 г хлорангидрида β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты прилито к 6 г пропилового спирта и 7,9 г пиридина, смешанным с 80 мл бензола. Выделено в количестве 10,5 г вещество с т. кип. 124° (2 мм); d_4^{20} 1,0014; n_D^{20} 1,4442.

Найдено %: C 54,43; 54,45; H 9,34; 9,52
$C_{12}H_{25}O_4P$. Вычислено %: C 54,54; H 9,46

Изопропиловый эфир β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты i-$C_4H_9OCH{=}CHPO(OC_3H_7$-$i)_2$. 10,85 г хлорангидрида изобутоксивинилфосфиновой кислоты прибавлены к 6 г изопропилового спирта и 7,9 г пиридина, смешанным с 80 мл бензола. После трех разгонок под вакуумом выделено 6,6 г вещества с т. кип. 110° (2 мм); d_4^{20} 0,9948; n_D^{20} 1,4405

Найдено %: C 54,62; 54,49; H 9,23; 9,31
$C_{12}H_{25}O_4P$. Вычислено %. C 54,54; H 9,46

н. Бутиловый эфир β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты i-$C_4H_9OCH{=}CHPO(OC_4H_9$-$n)_2$. Из 7,4 г н. бутилового спирта, 7,9 г пиридина и 10,85 г хлорангидрида β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты выделено 10,4 г (70% от теорет.) вещества с т. кип. 144° (1 мм); d_4^{20} 0,9849; n_D^{20} 1,4470

Найдено %: C 57,90; 57,92; H 10,32; 10,21
$C_{14}H_{29}O_4P$. Вычислено %: C 57,53; H 9,93

Изобутиловый эфир β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты $i\text{-}C_4H_9OCH{=}CHPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$. К 7,4 г изобутилового спирта и 7,9 г пиридина прилито 10,85 г хлорангидрида β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 9,8 г эфира с т. кип. 135° (2 мм); d_4^{20} 0,9804; n_D^{20} 1,4440

Найдено %: C 57,40; 57,32; H 9,97; 9,78
$C_{14}H_{29}O_4P$. Вычислено %: C 57,53; H 9,93

Аллиловый эфир β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты $i\text{-}C_4H_9OCH{=}{=}CHPO(OCH_2{-}CH{=}CH_2)_2$. К смеси, состоящей из 5,8 г аллилового спирта, 7,9 г пиридина и 60 мл бензола, прибавлено 10,85 г хлорангидрида β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 9,5 г эфира с т. кип. 130° (1 мм); d_4^{20} 1,0417; n_D^{20} 1,4643

Найдено %: C 55,58; 55,52; H 8,26; 8,08
$C_{12}H_{21}O_4P$. Вычислено %: C 55,38; H 8,07

н. Гексиловый эфир β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты $i\text{-}C_4H_9OCH{=}CHPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$. Из 10,85 г хлорангидрида β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты и 10,21 г н. гексилового спирта и 7,9 г пиридина было получено 10,5 г вещества с т. кип. 165° (1 мм); d_4^{20} 0,9597; n_D^{20} 1,4498

Найдено %: C 62,19; 61,97; H 10,84; 10,81
$C_{18}H_{37}O_4P$. Вычислено %: C 62,06; H 10,63

β-Метоксиэтиловый эфир β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты $i\text{-}C_4H_9OCH{=}CHPO(OCH_2{-}CH_2OCH_3)_2$. 10,85 г хлорангидрида β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты прибавлено к 7,6 г монометилового эфира этиленгликоля и 7,9 г пиридина. Выделено 10,4 г вещества с т. кип. 163° (2 мм); d_4^{20} 1,0900; n_D^{20} 1,4543

Найдено %: C 48,45; 48,69; H 8,36; 8,36
$C_{12}H_{25}O_6P$. Вычислено %: C 48,64; H 8,44

β-Этоксиэтиловый эфир β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты $i\text{-}C_4H_9OCH{=}CHPO(OCH_2{-}CH_2OC_2H_5)_2$. К смеси, состоявшей из 9 г моноэтилового эфира этиленгликоля, 7,9 г пиридина и 70 мл бензола, прилито 10,85 г хлорангидрида β-изобутоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 10,6 г эфира с т. кип. 170° (2 мм); d_4^{20} 1,0533; n_D^{20} 1,4509

Найдено %: C 52,00; 51,88; H 8,87; 8,84
$C_{14}H_{24}O_6P$. Вычислено %: C 51,85; H 8,95

Полные эфиры β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты

Метиловый эфир β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты $(CH_3)_2CH{-}{-}CH_2{-}CH_2{-}OCH{=}CHPO(OCH_3)_2$. К 3,2 г метилового спирта, 7,9 г пиридина и 50 мл бензола прибавлено 11,55 г хлорангидрида β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 7 г эфира с т. кип. 109,5° (1 мм); d_4^{20} 1,0667; n_D^{20} 1,4508

Найдено %: C 48,40; 48,54; H 8,72; 8,41
$C_9H_{19}O_4P$. Вычислено %: C 48,64; H 8,55

Этиловый эфир β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты $(CH_3)_2CH{-}{-}CH_2{-}CH_2OCH{=}CHPO(OC_2H_5)_2$. К 4,6 г этилового спирта и 7,9 г пиридина прилито 11,55 г хлорангидрида β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 8 г вещества с т. кип. 119° (1 мм); d_4^{20} 1,0928; n_D^{20} 1,4464

Найдено %: C 52,65; 52,58; H 9,21; 9,28
$C_{11}H_{23}O_4P$. Вычислено %: C 52,80; H 9,20

н. Пропиловый эфир β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2OCH{=}CHPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$. К смеси, состоявшей из 6 г пропилового спирта, 7,9 г пиридина и 75 мл бензола, прибавлено 11,55 г хлорангидрида β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 8 г вещества с т. кип. 132° (1 мм); d_4^{20} 0,9960; n_D^{20} 1,4482

Найдено %: С 55,77; 55,68; Н 9,73; 10,05
$C_{13}H_{27}O_4P$. Вычислено %: С 56,11; Н 9,71

Изопропиловый эфир β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты $(CH_3)_2CHCH_2-CH_2OCH{=}CHPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$. Из 6 г изопропилового спирта 7,9 г пиридина и 11,55 г хлорангидрида β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты выделено 6 г эфира с т. кип. 120° (2 мм); d_4^{20} 0,9866; n_D^{20} 1,4418

Найдено %: С 55,97; 56,19; Н 9,64; 9,79
$C_{13}H_{27}O_4P$. Вычислено %: С 56,11; Н 9,71

н. Бутиловый эфир β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2OCH{=}CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$. 11,55 г хлорангидрида β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты, растворенные в 15 мл сухого бензола, прилиты к 7,4 г н. бутилового спирта и 7,9 г пиридина. Выделено 7 г эфира с т. кип. 148° (1 мм); d_4^{20} 0,9896; n_D^{20} 1,4490

Найдено %: Р 10,15; 9,97
$C_{15}H_{31}O_4P$. Вычислено %: Р 10,13

Изобутиловый эфир β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2OCH{=}CHPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$. К 6,4 г изобутилового спирта, 6,83 г пиридина и 60 мл бензола прибавлено 10 г хлорангидрида β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты. После двукратной разгонки выделено 6,5 г эфира с т. кип. 143° (2 мм); d_4^{20} 0,9734; n_D^{20} 1,4458

Найдено %: Р 10,14; 10,14
$C_{15}H_{31}O_4P$. Вычислено %: Р 10,13

Аллиловый эфир β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты $(CH_3)_2CH-$ $-CH_2-CH_2OCH{=}CHPO(OC_3H_5)_2$. Из 5,2 г аллилового спирта, 6,83 г пиридина и 10 г хлорангидрида β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты получено 6,7 г вещества с т. кип. 137° (1 мм); d_4^{20} 1,0335; n_D^{20} 1,4645

Найдено %: Р 10,88; 11,11
$C_{13}H_{23}O_4P$. Вычислено %: Р 11,31

н. Гексиловый эфир β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2OCH{=}CHPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$. 10 г хлорангидрида β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты, растворенные в 15 мл бензола, прибавлены к 8,84 г н.гексилового спирта и 6,83 г пиридина, смешанных с 75 мл бензола. Получено ,2 г эфира с т. кип. 171° (1 мм); d_4^{20} 0,9618; n_D^{20} 1,4500

Найдено %: Р 8,61; 8,33
$C_{19}H_{39}O_4P$. Вычислено %: Р 8,56

β-Метоксиэтиловый эфир β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2OCH{=}CHPO(OCH_2-CH_2OCH_3)_2$. К 6,5 г монометилового эфира этиленгликоля и 6,83 г пиридина прибавлено 10 г хлорангидрида β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты. После трех последовательных разгонок под вакуумом выделено 5,5 г эфира с т. кип. 173° (1 мм); d_4^{20} 1,0758; n_D^{20} 1,4550

Найдено %: Р 9,80; 10,00
$C_{13}H_{27}O_6P$. Вычислено %: Р 10,00

β-Этоксиэтиловый эфир β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2OCH=CHPO(OCH_2-CH_2-OC_2H_5)_2$. К смеси, состоявшей из 7,78 г моноэтилового эфира этиленгликоля, 6,83 г пиридина и 50 мл бензола, прилито 10 г хлорангидрида β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 6 г вещества с т. кип. 179° (1 мм); d_4^{20} 1,0453; n_D^{20} 1,4527

Найдено %: C 53,22; 53,43; H 9,03; 9,17
$C_{15}H_{31}O_6P$. Вычислено %: C 53,25; H 9,17

ВЫВОДЫ

Действием спиртов на дихлорангидриды β-изопропоксивинилфосфиновой, β-изобутоксивинилфосфиновой и β-изоамилоксивинилфосфиновой кислот в присутствии пиридина получены: метиловые, этиловые, н.пропиловые, изопропиловые, н.бутиловые, изобутиловые, аллиловые, β-метоксиэтиловые и β-этоксиэтиловые эфиры β-изопропоксивинилфосфиновой, β-изобутоксивинилфосфиновой и β-изоамилоксивинилфосфиновой кислот. Описаны их свойства.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11. VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 2, 240.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 3

К. Н. АНИСИМОВ, Н. Е. КОЛОБОВА, А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 7. ПОЛНЫЕ ЭФИРЫ β-ФЕНОКСИВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

В развитие предыдущих наших работ по синтезу эфиров β-алкоксивинилфосфиновых кислот действием спиртов на хлорангидриды β-алкоксивинилфосфиновых кислот в присутствии пиридина [1] нами были получены аналогичным образом эфиры β-феноксивинилфосфиновой кислоты, которые представляют собой бесцветные густые жидкости, перегоняющиеся в вакууме без разложения. Все они растворяются в органических растворителях, но не растворяются в воде.

Некоторые опытные данные о полученных эфирах β-феноксивинилфосфиновой кислоты сведены в таблицу.

Формула вещества	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$C_6H_5—O—CH{=}CHPO(OCH_3)_2$	128 (2)	1,5233	1,2871
$C_6H_5—O—CH{=}CHPO(OC_2H_5)_2$	140 (2)	1,5070	1,1367
$C_6H_5—O—CH{=}CHPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$	147 (2)	1,4994	1,0934
$C_6H_5—O—CH{=}CHPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$	135 (2)	1,4970	1,0870
$C_6H_5—O—CH{=}CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$	165 (2)	1,4971	1,0648
$C_6H_5—O—CH{=}CHPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	157 (2)	1,4938	1,0596
$C_6H_5—O—CH{=}CHPO(OC_3H_5)_2$	153 (2)	1,5220	1,1330
$C_6H_5—O—CH{=}CHPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$	204 (1)	1,4925	1,0237
$C_6H_5—O—CH{=}CHPO(O—CH_2—CH_2—O—CH_3)_2$	188 (2)	1,5070	1,1755
$C_6H_5—O—CH{=}CHPO(O—CH_2—CH_2—O—C_2H_5)_2$	198 (2)	1,5014	1,1386

Эти данные показывают, что у эфиров β-феноксивинилфосфиновой кислоты температуры кипения, показатели преломления и удельные веса выше, чем у соответствующих эфиров β-н.алкоксивинилфосфиновых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метиловый эфир β-феноксивинилфосфиновой кислоты $C_6H_5OCH{=}{=}CHPO(OCH_3)_2$. 3,2 г метилового спирта, 7,9 г пиридина и 50 мл бензола помещены в трехгорлую колбу с мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой. При охлаждении льдом с солью и перемешивании прибавлено 11,85 г хлорангидрида β-феноксивинилфосфиновой кислоты, смешанных с 15 мл бензола. Солянокислый пиридин отфильтрован, фильтрат промыт раствором соды и высушен прокаленным сульфатом натрия. Растворитель отогнан на водяной бане, а остаток подвергнут разгонке под вакуумом. После повтор-

ной разгонки выделено 8 г эфира с т. кип. 128° (2 мм); d_D^{20} 1,2871; n_D^{20} 1,5233.

Найдено %: P 13,39; 13,41
$C_{10}H_{13}O_4P$. Вычислено %: P 13,59

По этому методу были синтезированы все другие эфиры.

Этиловый эфир β-феноксивинилфосфиновой кислоты $C_6H_5OCH = CHPO(OC_2H_5)_2$. 11,85 г хлорангидрида β-феноксивинилфосфиновой кислоты прибавлено к 4,6 г этилового спирта и 7,9 г пиридина. После трех последовательных разгонок выделено 10 г вещества с т. кип. 140° (2 мм); d_4^{20} 1,1367; n_D^{20} 1,5070

Найдено %: C 56,39; 56,43; H 6,63; 6,76
$C_{12}H_{17}O_4P$. Вычислено %: C 56,25; H 6,64

н.Пропиловый эфир β-феноксивинилфосфиновой кислоты $C_6H_5OCH = CHPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$. К 6 г пропилового спирта и 7,9 г пиридина прилито 11,85 г хлорангидрида β-феноксивинилфосфиновой кислоты. Получено 10 г эфира с т. кип. 147° (2 мм); d_4^{20} 1,0934; n_D^{20} 1,4994

Найдено %: C 59,06; 58,91; H 7,65; 7,44
$C_{14}H_{21}O_4P$. Вычислено %: C 59,15; H 7,39

Изопропиловый эфир β-феноксивинилфосфиновой кислоты $C_6H_5OCH = CHPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$. К 6 г изопропилового спирта, 7,9 г пиридина и 80 мл бензола прибавлено 11,85 г хлорангидрида β-феноксивинилфосфиновой кислоты. После трех расфракционировок выделено 6 г вещества с т. кип. 135° (2 мм); d_4^{20} 1,0870; n_D^{20} 1,4970.

Найдено %: C 59,10; 59,33; H 7,31; 7,21
$C_{14}H_{21}O_4P$. Вычислено %: C 59,15; H 7,39

н.Бутиловый эфир β-феноксивинилфосфиновой кислоты $C_6H_5OCH = CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$. К 7,4 г н.бутилового спирта и 7,9 г пиридина прилито 11,85 г хлорангидрида β-феноксивинилфосфиновой кислоты. После двух последовательных разгонок выделено 10,7 г эфира с т. кип. 165° (2 мм); d_4^{20} 1,0648; n_D^{20} 1,4971

Найдено %: P 9,75; 9,77
$C_{16}H_{25}O_4P$. Вычислено %: P 9,93

Изобутиловый эфир β-феноксивинилфосфиновой кислоты $C_6H_5COH = CHPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$. Из 7,4 г изобутилового спирта, 7,9 г пиридина и 11,85 г хлорангидрида β-феноксивинилфосфиновой кислоты выделено 11 г вещества с т. кип. 157° (2 мм); d_4^{20} 1,0596; n_D^{20} 1,4938.

Найдено %: C 61,22; 61,21; H 7,90 7,90
$C_{16}H_{25}O_4P$. Вычислено %: C 61,53; H 8,01

Аллиловый эфир β-феноксивинилфосфиновой кислоты $6_6H_5OCH = CHPO(OC_3H_5)_2$. К 5,8 г аллилового спирта и 7,9 г пиридина прибавлено 11,85 г хлорангидрида β-феноксивинилфосфиновой кислоты. После трех последовательных разгонок было выделено 5 г эфира; т. кип. 153° (2 мм); d_4^{20} 1,1330; n_D^{20} 1,5220.

Найдено %: C 59,47; 59,60; H 6,15; 6,32
$C_{14}H_{17}O_4P$. Вычислено %: C 60,00; H 6,07

Аллиловый эфир β-феноксивинилфосфиновой кислоты — густая прозрачная жидкость, способная полимеризоваться в присутствии перекиси бензоила при нагревании.

н.Гексиловый эфир β-феноксивинилфосфиновой кислоты $C_6H_5OCH = CHPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$. 11,85 г хлорангидрида β-феноксивинилфосфиновой кислоты прилито к смеси, состоящей из 10,21 г н.гексилового спирта,

7,9 г пиридина и 50 мл бензола. Выделено вещества 10,8 г; т. кип. 204° (1 мм); d_4^{20} 1,0237; n_D^{20} 1,4925

Найдено %: С 65,15; 65,25; Н 8,80; 8,81
$C_{20}H_{33}O_4P$. Вычислено %: С 65,21; Н 8,94

β-Метоксиэтиловый эфир β-феноксивинилфосфиновой кислоты $C_6H_5OCH = CHPO(OCH_2 - CH_2OCH_3)_2$. К 7,6 г монометилового эфира этиленгликоля и 7,9 г пиридина, разбавленных 70 мл бензола, прибалено 11,85 г хлорангидрида β-феноксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 11,2 г эфира с т. кип. 188° (2 мм); d_4^{20} 1,1755; n_D^{20} 1,5070

Найдено %: С 53,45; 53,27; Н 6,48; 6,73
$C_{14}H_{21}O_6P$. Вычислено %: С 53,16; Н 6,64

β-Этоксиэтиловый эфир β-феноксивинилфосфиновой кислоты $C_6H_5OCH = CHPO(OCH_2 - CH_2OC_2H_5)_2$. 11,85 г хлорангидрида β-феноксивинилфосфиновой кислоты прилито к 9 г моноэтилового эфира этиленгликоля и 7,9 г пиридина. Выделено 10 г эфира с т. кип. 198° (2 мм); d_4^{20} 1,1386; n_D^{20} 1,5014

Найдено %: С 55,62; 55,64; Н 7,30; 7,50
$C_{16}H_{25}O_6P$. Вычислено %: С 55,81; Н 7,26

ВЫВОДЫ

Действием дихлорангидрида β-феноксивинилфосфиновой кислоты на спирты в присутствии пиридина были получены: метиловый, этиловый, н.пропиловый, изопропиловый, н.бутиловый, изобутиловый, аллиловый, н. гексиловый, β-метоксиэтиловый и β-этоксиэтиловый эфиры β-феноксивинилфосфиновой кислоты. Описаны свойства этих эфиров.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11. VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 2, 240

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 3

Б. А. АРБУЗОВ, О. Д. САМОЙЛОВА

О ДЕЙСТВИИ НЕКОТОРЫХ АЛКОКСИПРОИЗВОДНЫХ НА ТРИАЛКОКСИСТИБИНЫ И ДИАЛКОКСИХЛОРСТИБИНЫ

Среди органических соединений, содержащих сурьму, неизвестны соединения, в состав которых входят разноименные алкоксильные группы. Наиболее возможным методом синтеза смешанных алкоксистибинов нам казался метод частичной переэтерификации, так как для сурьмянистых эфиров этот метод является наиболее простым и удобным [1]. Метод переэтерификации, или алкоголиза, свойственен эфирам карбоновых кислот [2] и эфирам некоторых неорганических кислот [3]. Но если эфиры ортокремневой, ортотитановой, борной, диалкилфосфористой кислот подвергаются переэтерификации в присутствии щелочного или кислого катализатора, то эфиры сурьмянистой кислоты подвергаются переэтерификации при действии спиртов без катализатора.

Синтез несимметричных смешанных эфиров сурьмянистой кислоты осуществлялся методом частичной переэтерификации этилового эфира сурьмянистой кислоты с моноэквимолекулярным количеством высшего спирта. Реакция частичной переэтерификации для эфиров сурьмянистой кислоты проходит с одновременным образованием трех продуктов: с заменой одного, двух или трех радикалов R на R′, что можно изобразить следующими уравнениями:

$$Sb(OR)_3 + R'OH \rightarrow \begin{cases} Sb(OR)_2(OR') + ROH \\ Sb(OR)(OR')_2 + 2ROH \\ Sb(OR')_3 + 3ROH \end{cases}$$

Несимметричные эфиры выделялись при первом фракционировании. При проведении реакции необходимо соблюдать температурный режим масляной бани, ибо при повторной перегонке и перегреве происходит диспропорционирование эфиров до симметричных сурьмянистых эфиров. Симметризация эфиров протекает легко при непродолжительном нагревании смешанных эфиров. Так, после нагревания бутоксидиэтоксистибина при разгонке были выделены этиловый и бутиловый эфиры сурьмянистой кислоты. Такое же явление наблюдалось при повторной перегонке диизоамилэтилового эфира сурьмянистой кислоты.

Методом частичной переэтерификации были получены диэтоксибутокси-, диэтоксиизоамилокси-, диэтоксигексокси-, этоксидибутокси-, этоксидиизоамилокси-, этоксидигексоксистибины, представляющие собой бесцветные, довольно подвижные жидкости, очень легко гидролизующиеся на воздухе, благодаря чему было трудно измерить их физические константы. Физические константы синтезированных эфиров даны в таблице.

Если частичная переэтерификация была с успехом применена для триалкилфосфитов, диалкилфосфористых кислот с высшими спиртами, как октиловый, нониловый, цетиловый, то получить несимметричные эфиры сурьмянистой кислоты с радикалами выше, чем гексил, не удалось; образуются только симметричные эфиры.

$Sb(OR)_n(OR')_{3-n}$	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$Sb(OC_2H_5)_2(OC_4H_9\text{-}n)$	109—110 (7)	1,4902	1,3990
$Sb(OC_2H_5)(OC_4H_9\text{-}n)_2$	129—130 (7)	1,4861	1,3051
$Sb(OC_2H_5)_2(OC_5H_{11}\text{-}i)$	120—121 (6)	1,4856	1,3452
$Sb(OC_2H_5)(OC_5H_{11}\text{-}i)_2$	136—137 (3)	1,4815	1,2630
$Sb(OC_2H_5)_2(OC_6H_{13})$	151—152 (4)	1,4840	1,3313
$Sb(OC_2H_5)(OC_6H_{13})_2$	171—172 (4)	1,4743	1,1982

Переэтерификация эфиров сурьмянистой кислоты проходит не только со спиртами, но также и с другими алкоксисоединениями. При действии эфиров карбоновых кислот на этиловый эфир сурьмянистой кислоты, как нами было установлено, обмен алкоксирадикалов двух эфиров протекает очень легко при температуре кипения эфира карбоновой кислоты без катализатора:

$$Sb(OC_2H_5)_3 + 3ROOCCH_2R' \rightarrow Sb(OR)_3 + 3R'CH_2COOC_2H_5.$$

Изучено действие бутилацетата, изоамилацетата, фенилбензоата на триэтоксистибин, при этом, соответственно, были получены: трибутокси-, триизоамилокси-, трифеноксистибины. Следует отметить, что чем выше алкоксирадикал эфира карбоновой кислоты, тем полнее переэтерификация. Переэтерификация с бутиловым эфиром уксусной кислоты идет много труднее, чем с изоамилацетатом.

Обмен алкоксирадикала в эфире сурьмянистой кислоты проходит также при действии карбоновой кислоты с выделением соответствующего спирта и смешанного ангидрида карбоновой и сурьмянистой кислот. Так, реакция взаимодействия уксусной кислоты с триэтоксистибином приводит к синтезу диэтоксиацетоксистибина. Диэтоксиацетоксистибин является термически нестойким соединением, при температуре 100—105° разлагается с образованием уксусноэтилового эфира.

Способность к переэтерификации в мягких условиях проявляется не только у триалкоксистибинов. Результаты опытов, проведенных нами, показывают, что диалкоксихлорстибины при действии высших спиртов способны к обмену алкоксигрупп; хлор в этих соединениях не затрагивается. При действии биэквимолекулярного количества бутилового спирта, изоамилового спирта на триэтоксистибин, гексилового спирта на дибутоксихлорстибин были синтезированы, соответственно, дибутокси-, диизоамилокси-, дигексоксихлорстибины. Реакции проходят гладко с почти количественным выходом диалкоксихлорстибина с более длинным радикалом и могут служить методом синтеза последних.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие этилового эфира сурьмянистой кислоты с н. бутиловым спиртом. В колбу системы А. Е. Арбузова помещалось 18 г триэтилового эфира сурьмянистой кислоты и эквимолекулярное количество бутилового спирта (4,5 г). Реакционная смесь нагревалась при 110—115°, при этом при температуре 78—84° отогналось 2,8 г этилового спирта (теоретически требуется 3,2 г). При разгонке продуктов реакции получены фракции:

Фр. I, т. кип. 87—89° (7 мм); 6,4 г
Фр. II, т. кип. 89—109° (7 мм); 0,8 г
Фр. III, т. кип. 109—110° (7 мм); 4,9 г
Фр. IV, т. кип. 110—129° (7 мм); 0,5 г
Фр. V, т. кип. 129—130° (7 мм); 3,2 г
Фр. VI, т. кип. 130—140° (7 мм); 0,4 г
Фр. VII, т. кип. 140—141° (7 мм); 1,3 г

Фракция I по температуре кипения является не вошедшим в реакцию этиловым эфиром сурьмянистой кислоты. Фракция III с т. кип. 109—110° (7 мм); d_4^{20} 1,3990; n_D^{20} 1,4902, является диэтоксибутоксистибином — жидкостью, гидролизующейся от влаги воздуха.

Найдено %: Sb 42,91; 42,55
$C_8H_{19}O_3Sb$. Вычислено %: Sb 42,72

Фракция V с т. кип. 129—130° (7 мм); d_4^{20} 1,3051; n_D^{20} 1,4861, является этоксидибутоксистибином.

Найдено %: Sb 39,30
$C_{10}H_{23}O_3Sb$. Вычислено %: Sb 38,94

Фракция VII по температуре кипения является бутиловым эфиром сурьмянистой кислоты.

Действие высокой температуры на бутоксидиэтоксистибин. 4,9 г бутоксидиэтоксистибина нагревались в течение 20 мин. при 150—160° в колбе системы А. Е. Арбузова. Продукты реакции разгонялись. Получено:

Фр. I, т. кип. 82— 83° (5 мм); 2,9 г
Фр. II, т. кип. 136—137° (5 мм); 1,6 г

Фракция I по температуре кипения является этиловым эфиром сурьмянистой кислоты. Фракция II с т. кип. 136—137° (5 мм) является трибутиловым эфиром сурьмянистой кислоты.

Взаимодействие этилового эфира сурьмянистой кислоты с изоамиловым спиртом. 20 г этилового эфира сурьмянистой кислоты и 6,8 г изоамилового спирта из сивушного масла (т. кип. 131—132°) нагревались при 120—125°. Отгонялся этиловый спирт в количестве 2,9 г при 78—82° (теоретически требуется 3,6 г). При разгонке продукта реакции получены фракции:

Фр. I, т. кип. 84— 85° (6 мм); 3,2 г
Фр. II, т. кип. 85—119° (6 мм); 0,6 г
Фр. III, т. кип. 119—120° (6 мм); 4,5 г
Фр. IV, т. кип. 120—132° (3 мм); 0,9 г
Фр. V, т. кип. 132—133° (3 мм); 4,9 г
Фр. VI, т. кип. 133—150° (3 мм); 0,4 г
Фр. VII, т. кип. 151—152° (3 мм); 7,2 г

Фракции I и VII по температурам кипения соотвественно являются: этиловым и изоамиловым эфирами сурьмянистой кислоты. Фракция III с т. кип. 120—121° (6 мм); d_4^{20} 1,3452; n_D^{20} 1,4856, является диэтоксиизоамилоксистибином.

Найдено %: Sb 41,13; 41,17
$C_9H_{21}O_3Sb$. Вычислено %: Sb 40,75

Фракция V с т. кип. 136—137° (3 мм); d_4^{20} 1,2630; n_D^{20} 1,4815, является этоксидиизоамилоксистибином.

Найдено %: Sb 35,77; 35,70
$C_{12}H_{27}O_3Sb$. Вычислено %: Sb 35,73

Вторичная перегонка диизоамилоксиэтоксистибина. В колбу системы А. Е. Арбузова помещалось 4,5 г диизоамилоксиэтоксистибина и перегонялось в вакууме. Получено:

Фр. I, т. кип. 84— 85° (6 мм); 1,0 г
Фр. II, т. кип. 157—158° (6 мм); 2,7 г

По температуре кипения первая фракция является этиловым эфиром сурьмянистой кислоты, вторая — изоамиловым эфиром сурьмянистой кислоты.

Взаимодействие этилового эфира сурьмянистой кислоты с н. гексиловым спиртом. В колбу системы А. Е. Арбузова помещалось 18 г этилового эфира сурьмянистой кислоты и 7,1 г гексилового спирта (эквимолекулярное количество). Реакционная смесь нагревалась при 120—125°; при этом отгонялся этиловый спирт в количестве 2,0 г (т. кип. 78—85°); теоретически необходимо 2,8 г. При разгонке продуктов реакции были получены следующие фракци:

Фр. I, т. кип. 85—105° (8 мм); 6,2 г
Фр. II, т. кип. 133—135° (4 мм); 2,3 г
Фр. III, т. кип. 135—170° (4 мм); 0,7 г
Фр. IV, т. кип. 170—173° (4 мм); 2,1 г
Фр. V, т. кип. 190—191° (4 мм); 4,6 г

Фракция I перегнана вторично, т. кип. 94—95° (10 мм), что соответствует этиловому эфиру сурьмянистой кислоты. Фракция VI — гексиловый эфир сурьмянистой кислоты. Фракция II с т. кип. 133—135° (4 мм); n_D^{20} 1,4840; d_4^{20} 1,3313, является диэтоксигексокспстибином.

Найдено %: Sb 39,59; 39,12
$C_{10}H_3O_4Sb$. Вычислено %: Sb 38,93

Фракция IV имеет т. кип. 170—173° (4 мм); n_D^{20} 1,4743; d_4^{20} 1,1982, является этоксидигексоксистибином.

Найдено %: Sb 33,53; 33,39
$C_{14}H_{31}O_3Sb$. Вычислено %: Sb 33,02

Взаимодействие этилового эфира сурьмянистой кислоты с уксуснобутиловым эфиром. В колбу системы А. Е. Арбузова помещалось 4 г этилового эфира сурьмянистой кислоты и 6 г уксуснобутилового эфира (т. кип. 125—125,5°). Смесь нагревалась при 100—110° в течение одного часа, при этом очень медленно отгонялась жидкость в количестве 1,0 г (т. кип. 77—85°) с приятным запахом, которая, вероятно, является уксусноэтиловым эфиром. Продукты реакции разгонялись. Получено:

Фр. I, т. кип. 124—126°; 3,2 г
Фр. II, т. кип. 95—96° (11 мм); 2,8 г
Фр. III, т. кип. 139—141 (11 мм); 0,6 г

Фракции I и II являются, соответственно, не вошедшими в реакцию с уксуснобутиловым эфиром и этиловым эфиром сурьмянистой кислоты. Фракция III по температуре кипения является бутиловым эфиром сурьмянистой кислоты.

Взаимодействие этилового эфира сурьмянистой кислоты с уксусноизоамиловым эфиром. К 5 г этилового эфира сурьмянистой кислоты добавили 8 г уксусноизоамилового эфира (т. кип. 148—148,5°). Смесь нагревалась при 110—115° в течение 45 мин.; при этом отогналась жидкость в количестве 4,8 г (т. кип. 78—87°), которая вновь была перегнана и имела т. кип. 78—79°; d_4^{20} 0,8906; n_D^{20} 1,3710, жидкость является уксусноэтиловым эфиром. Литературные данные: т. кип. 77,18°; d_4^{20} 0,92446 [4]. Продукты реакции подвергались разгонке. Получено:

Фр. I, т. кип. 125—126°; 0,6 г
Фр. II, т. кип. 156—157° (6 мм); d_4^{20} 1,1885; 6,1 г

Фракция II по температуре кипения является триизоамиловым эфиром сурьмянистой кислоты. Выход 82,4%.

Взаимодействие этилового эфира сурьмянистой кислоты с фениловым эфиром бензойной кислоты. 8 г этилового эфира сурьмянистой кислоты и 18,6 г фенилового эфира бензойной кислоты нагревались

в течение 30 мин. при 140—150°, после чего продукты реакции разгонялись

Фр. I, т. кип. 89—89,5° (10 мм); 12,8 г
Фр. II, т. кип. 238—242° (4 мм); 9,3 г

Фракция I с т. кип. 89—89,5° (10 мм); d_4^{20} 1,0489; n_D^{20} 1,5064, является этиловым эфиром бензойной кислоты. Литературные данные: т. кип. 211,2°; d_4^{15} 1,0509; n_D^{15} 1,5079 [5]. Фракция с т. кип. 238—242° (4 мм) имеет т. пл. 99—101°; трудно перегоняется и является фениловым эфиром сурьмянистой кислоты. Выход 77,4%.

Найдено %; Sb 30,09; 30,30
$C_{18}H_{15}O_3Sb$, Вычислено %: Sb 30,38

Взаимодействие этилового эфира сурьмянистой кислоты с ледяной уксусной кислотой. На 10 г этилового эфира сурьмянистой кислоты медленно действовали ледяной уксусной кислотой в количестве 2,3 г. Реакция проходит с заметным разогреванием. По добавлении всего количества ледяной уксусной кислоты реакционная масса закристаллизовывалась; запаха уксусноэтилового эфира нет. При небольшом подогревании на водяной бане (60—65°) и вакууме 90 мм отгонялась жидкость при т. кип. 35—40° в количестве 1,4 г; при вторичной перегонке она имела т. кип. 78—78,5°; d_4^{20} 0,7916. По физическим константам жидкость является этиловым спиртом. Литературные данные: т. кип. 78,3°; d_4^{20} 0,78945 [6]. Остаток в колбе закристаллизовывался; небольшое количество его было быстро промыто эфиром на воронке со стеклянным фильтром и высушено в вакуум-эксикаторе. Температура плавления кристаллического вещества 50—51°.

Найдено %: CH_3COOH 21,68
$C_6H_{13}O_4Sb$. Вычислено %: CH_3COOH 22,15
Найдено %: Sb 44,72
$C_6H_{13}O_4Sb$. Вычислено %: Sb 44,96

Кристаллический продукт в количестве 9 г подвергался нагреванию. При температуре масляной бани в 100—110° происходит разложение вещества с выделением жидкости в количестве 2,1 г и в колбе остается белое порошкообразное вещество. Отогнанная жидкость перегнана вторично с т. кип. 77—78°; d_4^{20} 0,8931. По физическим константам эта жидкость является этилацетатом. Литературные данные: т. кип. 77,18°; d_4^{20} 0,92446 [4].

Действие на диэтоксихлорстибин н.бутилового спирта. В колбу системы А. Е. Арбузова помещалось 12 г диэтоксихлорстибина (т. кип. 106° при 10 мм) и 6,8 г бутилового спирта. Реакционная смесь нагревалась при 110—115°, при этом отгонялся этиловый спирт (77—82°) в количестве 3,9 г. Проба на хлор, по Бейльштейну, отрицательна. Перегонка в вакууме дала фракцию с т. кип. 147—148° (10 мм); d_4^{20} 1,5066 в количестве 14,6 г, или 90,0% (от теорет.). По физическим константам вещество является дибутоксихлорстибином [7].

Действие на диэтоксихлорстибин изоамилового спирта. 10 г диэтоксихлорстибина и 6,3 г изоамилового спирта нагревались при 110—115° при этом отгонялся этиловый спирт, 3,1 г, с т. кип. 77—82°. Проба на хлор, по Бейльштейну, отрицательна. Перегонка в вакууме дала фракцию с т. кип. 140—141° (3 мм); d_4^{20} 1,3891; выход 12,0 г, или 89,5%; вещество является диизоамилоксихлорстибином.

Найдено %: Sb 37,10; 37,11; Cl 10,62; 10,41
$C_{10}H_{22}O_2ClSb$. Вычислено %: Sb 36,76; Cl 10,70

Действие на дибутоксихлорстибин гексилового спирта. При нагревании 13 г дибутоксихлористибина с гексиловым спиртом (8,7 г) происходила отгонка бутилового спирта при вакууме в 90 мм. Бутиловый спирт в количестве 5,5 г вторично перегнан и имел т. кип. 115—117°. Оставшийся продукт перегнан в вакууме. Была выделена фракция с т. кип. 170—172° (3 мм) в количестве 12,1 г, или 79,1% от теорет. По температуре кипения фракция является дигексоксихлорстибином [7].

ВЫВОДЫ

1. Эфиры сурьмянистой кислоты способны как к полной, так и частичной переэтерификации при действии спиртов, эфиров карбоновых кислот.
2. Карбоновые кислоты реагируют с сурьмянистыми эфирами с образованием смешанного ангидрида.
3. Синтезировано восемь эфиров сурьмянистой кислоты, не описанных в литературе.
4. Диалкоксихлорстибины способны к переэтерификация с высшими спиртами с образованием диалкоксихлорстибинов с высшим радикалом.

Научно-исследовательский институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
9. VII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Изв. СССР, ОХН **1951**, № 5, 551.
2. C. Fridel, I. R. Crafts, Ann. **133**, 207 (1865).
3. Б. А. Арбузов, Т. Г. Шавша, ДАН **68**, 259 (1949); Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, ЖОХ **22**, 566 (1952); А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, О. В. Ногина, Изв. АН СССР, ОХН **1951**, № 5, 518.
4. S. Young, E. Forter, J. Chem. Soc. **83**, 47 (1903).
5. E. Linnemann, Ann. **160**, 208 (1871); I. S. Lumsden, J. Chem. Soc. **87**, 94 (1905).
6. I. W. Winkler, Ber. **38**, 3615, 1905; Д. И. Менделеев, Ann. Physik, **138**, 103 (1869).
7. Б. А. Арбузов, О. Д. Самойлова, Изв. АН СССР, ОХН **1951**, № 6, 717.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 3

Г. ФОДОР, Й. ТОТ, Э. КОВАЧ и Й. КИШ

СИНТЕЗ ХЛОРАМФЕНИКОЛА

Среди многочисленных методов, разработанных для синтеза 2-амино-1-фенил-1-пропанола и его производных, замещенных в бензольном кольце, наиболее общепринят метод Бруккера и его сотрудников [1, 2], при котором исходным продуктом является алкоксипропенилбензол. Этим способом по поручению Брункера [3] И. Ковач в 1943 г. получила ацетат коричного спирта (I), ею также получен 1-нитрозо-1-фенил-2-нитро-3-ацетоксипропан (II), а затем взаимодействием его с уксусным ангидридом и серной кислотой — 1-фенил-1,3-диацетокси-2-нитропропан (III). При электролитическом восстановлении последнего было получено N,О-диацетильное производное 1-фенил-2-амино-1,3-пропандиола (IV).

Синтез соединений такой структуры как вещество IV из галоидгидринов коричного спирта в то время был уже описан в литературе [4,5]. Однако позднее выяснилось [6,7], что эти соединения тождественны 1-фенил-1-амино-2,3-пропандиолу — структурному изомеру продукта IV.

Таким образом первый синтез соединения IV был осуществлен в Сегедском университете. Позднее эта работа приобрела большое значение, так как именно соединение IV стало одним из основных промежуточных веществ для синтеза хлоромицетина — одного из важных антибиотиков [6,8].

В наших прежних работах по стереохимии исследовалась, в частности, конфигурация 1-фенил-2-амино-1-пропанола (норэфедрина), а также сравнительное пространственное положение (констелляция, или конформация) гидроксильной и аминогрупп [9].

В 1949 г. наши исследования были распространены и на хлорамфеникол (VIII^a); они велись в двух направлениях: изучалась стереохимия этого соединения [10] и предпринимались попытки его синтеза.

Нам удалось превратить ($\pm$)-хлорамфеникол, не затрагивая асимметрических С-атомов, в ($\pm$)-N-бензоил-нор-ψ-эфедрин, чем доказывалась его трео-конфигурация, так как Фрайденберг и его сотрудники показали, что конфигурация при С-атоме, несущем аминогруппу в (+)-ψ-эфедрине [11], аналогична конфигурации l (+)-аланина. Конфигурация же при С-атоме, несущем гидроксильную группу в (+)-ψ-эфедрине [12], аналогична конфигурации миндальной кислоты. Эта проблема недавно была успешно и окончательно решена установлением корреляции между конфигурациями (+)-миндальной и l+-молочной кислотами [13]. Кроме того, Фоглер, ссылаясь на превращение фенилсерин $\to$ (IV) [14], доказал трео-конфигурацию фенилсерина [14]. Нитродиацильные производные соединения IX, а также диацильные производные соединения IV вели себя в процессе N $\to$ O ацильной миграции точно так же, как и ψ-эфедрин, что указывает на то, что окси- и аминогруппы в этих соединениях пространственно сближены [10]. Дуниц [15] описал рентгенограмму «бромомицетина», которая, по мнению Преображенского [16], также доказывает вышеуказанную конформацию. Поэтому в дальнейшем мы пользуемся проекционными формулами [10, 16], отражающими, помимо трео-конфигурации этих соединений, также и фактическое строение их молекулы.

Наши исследования проводились при помощи оптических неактивных соединений, поэтому в дальнейшем изложении к каждой проекционной формуле мыслится и ее зеркальное отражение.

В настоящей статье излагаются наши синтетические работы, начатые в 1949 г. Мы задались целью воспроизвести метод приготовления диацетильного производного соединения IV, описанного в вышеуказанной работе И. Ковач [3], улучшить его препаративно, провести контроль стереохимических процессов и, что самое важное, исследовать превращение соединения IV в хлорамфеникол.

Соединения II и IIIa получаются с хорошим выходом и в достаточно чистом состоянии [3]. При взаимодействии соединения II с ангидридом дихлоруксусной кислоты получается 1-фенил-1-дихлорацетокси-2-нитро-3-ацетоксипропан IIIb. При гидролизе слабыми кислотами соединения IIIa удалось получить кристаллический нитродиол (IIIc), ацинатриевая соль которого была описана Ребштоком и его сотрудниками [6]. Электролитическое восстановление как соединения (IIIa), так и (IIIb), проводилось в сильно кислой среде. Однако в последнем случае (соединение IIIb) восстановление сопровождалось гидрогенолизом атомов хлора дихлорацетильной группы с образованием диацетильного производного соединения IV, идентичного полученному при восстановлении IIIa. Следует отметить, что в обоих случаях восстановление идет с низким выходом. Однако нам удалось удовлетворительно осуществить каталитическое восстановление соединения IIIa над палладием как при атмосферном, так и повышенном давлении.

Диацетильное производное соединения IV оказалось тождественным соединению, полученному из продукта восстановления *d*,-*l*-трео-фенилсерина, что свидетельствует о том, что оно также обладает трео-оконфигурацией; следовательно, и диацетоксинитросоединение (IIIa) имеет такую же конфигурацию. Учитывая, что кристаллический ацетат коричного спирта (I) является транс-модификацией [17b], подобно стабильным модификациям некоторых природных простых эфиров— производных пропенилбензола [17a], следует, что после обмена NO $\rightleftarrows$ $OCOCH_3$, несомненно, происходит вальденовское обращение и что NO и NO_2 взаимодействуют с двойной связью по типу транс-присоединения. Механизм этого процесса до сих пор не исследовался с точки зрения стереохимии, однако является фактом, что синтез Брукнера [1, 2] приводит к соединениям ряда трео-ψ-эфедрина [9b].

Контрулис и его сотрудники получали при восстановлении ацинитро-IIIc как трео-, так и эритро-рацематы соединения IV. Это понятно потому, что при выделении нитродиола из его соли с одинаковой вероятностью могли образовываться обе эпимерных модификации. Во время же восстановления кристаллического стереохимически единого IIIa подобное изменение происходить не могло.

Превращение *d*, *l*-треоаминодиола (IV) в хлорамфеникол осуществлялось уже до нас [6] нижеследующим путем.

Триацильное производное соединения IV нитруется; полученное триацильное производное соединения (IX) дезацилируется и в нитроаминодиол (IX) вводится остаток дихлоруксусной кислоты. Нами найдено, что соединение IV можно ацилировать метиловым эфиром дихлоруксусной кислоты даже в разбавленном водном растворе и *d*, *l*-трео-N-дихлорацетил-1-фенил-2-амино-1,3-пропандиол (Va), не описанный до настоящего времени, был нами изолирован в кристаллическом состоянии. Оказалось, что это соединение легко ацилируется по первичной оксигруппе, причем полученное ацетильное производное (Vb) под действием кислот претерпевает миграцию ацильного остатка от аминогруппы к вторичной оксигруппе.

В щелочной среде этот процесс протекает в обратном направлении. Таким образом, на время нитрования две гидроксильные группы защища-

лись ацильными группами, а аминогруппа — за счет солеобразования. Полученная в результате нитрования соль соединения VII под влиянием углекислого калия, вследствие O → N ацильной миграции, превращается в O-ацетилхлорамфеникол (VIIIb). При подщелачивании VIIIb раствором едкого натра сразу образуется VIIIa, тождественный (±)-хлорамфениколу. Нитрование O-диацетильного производного соединения Va, полученного путем полного ацетилирования (Va), с последующим дезацетилированием диацетильного производного соединения VIIIa, приводило к тому же конечному продукту.

Насколько нам известно, ацилирование аминов подобного типа при помощи эфиров карбоновых кислот в водно-щелочном растворе до сих пор не было описано. Для проверки общей применимости этого метода нами было проведено ацетилирование соединения IV при помощи этилацетата, а также дихлорацетилирование (±) 1-фенил-1-хлор-2-амино-3-оксипропана при помощи метилового эфира дихлоруксусной кислоты.

Промежуточные N-ацильные, главным образом дихлорацетильные, соединения очищались в виде хорошо кристаллизующихся солей их O-ацилизомеров, приготовленных путем N → O ацильной миграции. После чистки ацильный остаток действием щелочей вновь перемещался к аминогруппе.

(I) $H(C_6H_5)C{=}C(H)CH_2OCOCH_3$ *транс* —[NO, NO_2; *транс*-присоединение]→ (II) $C_6H_5{-}CH(NO){-}CH(NO_2){-}CH_2OCOCH_3$ (±) *эритро*

(II) ↓ (III) $C_6H_5{-}CH(OR){-}CH(NO_2){-}CH_2{-}OR'$ (±) *трео*

$R = R' = CH_3{-}C({=}O){-}$ (a)

$R = Cl_2CH{-}C({=}O){-}$; $R' = CH_3{-}C({=}O){-}$ (b)

$R = R' = H$ (c)

(III) —[$6H^{\cdot}$]→ (IV) $C_6H_5{-}CH(OH){-}CH(NH_2){-}CH_2{-}OH$ (±) *трео*

(IV) ↓ [$Cl_2CH{-}COOCH_3$, K_2CO_3, H_2O] (V) $C_6H_5{-}CH(OH){-}CH(NH.CO.CHCl_2){-}CH_2{-}OR$

$R = H$ (a)

$R = CH_3{-}C({=}O){-}$ (b)

(V) ⇌ [H^+ / OH^-] (VI) $[C_6H_5{-}CH(OH){-}CH(\overset{+}{N}H_3){-}CH_2{-}OR]\,Y^-$

$Y^- = Cl^-$: NO_3^-

$R = H$ (a); $R = CH_3{-}C({=}O){-}$ (b)

(VI) ↓ [HNO_3] (VII) $[p\text{-}O_2N{-}C_6H_4{-}CH(O{-}C({=}O){-}CHCl_2){-}CH(\overset{+}{N}H_3){-}CH_2{-}OR]\,Y^-$

(VII) ⇌ (VIII) $p\text{-}O_2N{-}C_6H_4{-}CH(OH){-}CH(NH{-}OC{-}CHCl_2){-}CH_2{-}OR$

$R = H$ (a); $R = CH_3{-}C({=}O){-}$ (b)

(IX) $p\text{-}O_2N{-}C_6H_4{-}CH(OH){-}CH(NH_2){-}CH_2{-}OH$ —[$Cl_2CHCOOCH_3$, K_2CO_3, H_2O]→ (VIII)

Таким образом, на основании стереохимического изучения хлорамфеникола, а также изучения N → O ацильной миграции в соединениях подобного типа нам удалось просто осуществить его синтез стереохимически выясненным образом: I → II → III → диацетильное производное соединения IV → Va → Vb → VIb → VII → VIIIa.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетат коричного спирта (I). Этот ацетат был получен методом Шербюлье и сотрудников [4] из коричного спирта действием уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия. По окончании реакции избыток уксусного ангидрида отгоняли в вакууме; с этим изменением ацетат коричного спирта был получен с 95%-ным выходом; т. кип. 117° (2 мм).

***d, l*-Эритро-1-фенил-1-нитрозо-2-нитро-3-ацетоксипропан (II).** В банке из темного стекла размешивали 400 г нитрита натрия с 250 мл воды и добавляли 90 г ацетата коричного спирта, растворенного в 450 мл толуола. Затем в течение 7 час. при 0° прибавляли по каплям 1400 мл 20%-ной серной кислоты, продувая иногда через смесь углекислый газ для прекращения пенообразования. После добавления серной кислоты находящийся в толуольном слое осадок отфильтровывали и промывали холодной водой. Оставшуюся на фильтре кристаллическую массу растирали с 100 мл этанола, фильтровали, промывали еще 50 мл этанола и 100 мл эфира, свободного от перекисей. Получено 89 г белого *d,l*-эритро-1-фенил-1-нитрозо-2-нитро-3-ацетоксипропана (II); выход 69%; т. пл. 124°. И. Ковач [3] приводит т. пл. 117°. При стоянии в течение нескольких недель вещество окрашивается вследствие разложения.

Найдено %: C 52,66; H 4,96; N 10,85
$C_{11}H_{12}O_5N_2$. Вычислено %: C 52,38; H 4,80; N 11,11

***d,l*-Трео-1-фенил-1,3-диацетокси-2-нитропропан (IIIa).** 56 г нитрозонитросоединения (II) размешивали с 224 мл уксусного ангидрида и при 25—29° и быстром перемешивании в токе углекислоты прибавляли каплями в течение 40 мин. смесь 24 г концентрированной серной кислоты и 72 мл уксусного ангидрида. При дальнейшем перемешивании в токе углекислоты примерно через 50 мин. получался раствор светложелтого цвета. Раствор фильтровали и вливали в 1000 мл ледяной воды, после чего перемешивание продолжали 3 часа. Через 3—4 дня при стоянии в холодном месте выделившийся сначала в виде масла продукт закристаллизовывался. Продукт отфильтровывали и высушивали. Получено 43 г вещества; выход 69%. Путем перекристаллизации из этанола или из 75%-ной уксусной кислоты получают *d,l*-трео-1-фенил-1,3-диацетокси-2-нитропропан (IIIa) с т. пл. 72°. И. Ковач [3] приводит более высокую температуру плавления, что не совсем понятно.

Найдено %: C 55,40; H 5,22; N 5,12
$C_{13}H_{15}O_6N$. Вычислено %: C 55,51; H 5,38; N 4,98

***d,l*-Трео-1-фенил-1-дихлорацетокси-2-нитро-3-ацетоксипропан (IIIb).** 29 г *d,l*-эритро-1-фенил-1-нитрозо-2-нитро-3-ацетоксипропана (II) размешивали с 135 г ангидрида дихлоруксусной кислоты и при бурном перемешивании в токе азота прибавляли по каплям при 25—29° в течение 40 мин. раствор 11,55 г концентрированной серной кислоты в 24 г ангидрида дихлоруксусной кислоты. В конце добавления получен раствор красноватого цвета. В течение дальнейших 2 час. через раствор продолжали продувать азот, после чего реакционную смесь вливали в 885 мл воды, содержащей 11,9 г бикарбоната натрия. Прибавляли 184 г кристаллического ацетата натрия и оставляли смесь на несколько дней в холодном месте. Продукт, выделяющийся в виде масла, в большей своей части кристаллизовался. Кристаллы отфильтровывали, промывали 3 раза по 16 мл

75%-ной уксусной кислотой и высушивали в вакууме при 60°. Получено 18,4 г сырого *d*,*l*-трео-1-фенил-1-дихлорацетокси-2-нитро-3-ацетокси-пропана (IIIb) с т. пл. 74°; выход 46%. После двукратной перекристаллизации из этанола температура плавления повышается до 82°

Найдено %: C 44,65; H 3,58; N 4,20; Cl 20,35
$C_{13}H_{13}O_6NCl_2$. Вычислено %: C 44,46; H 3,74; N 4,00: Cl 20,25

***d*,*l*-Трео-1-фенил-1,3-диокси-2-нитропропан (IIIc).** 54 г 1-фенил-1,3-диацетокси-2-нитропропана (IIIa) растворяли в 960 мл ацетона и в течение 10 мин. прибавляли порциями 1156 мл 1 *N* раствора соляной кислоты. Смесь кипятили 3,5 часа, после чего выпаривали в вакууме до объема 600 мл и нейтрализовали 130 г бикарбоната натрия. Полученный раствор экстрагировали эфиром. Эфирный слой встряхивали с раствором 30 г метабисульфита калия в 140 мл воды, высушивали безводным сернокислым магнием и упаривали до небольшого объема. При прибавлении сухого петролейного эфира выделялось масло, которое при растирании превращалось в белый порошок. Получено 27 г чистого *d*, *l*-трео-1-фенил-1,3-диокси-2-нитропропана (IIIc); т. пл. 82,5°; выход 68,5%. Ребшток и сотрудники [6] описывают лишь его ацинатриевую соль, но не приводят анализа

Найдено %: C 54,52; H 5,96; N 7,02
$C_9H_{11}O_4N$. Вычислено %: C 54,82; H 5,62; N 7,10

***d*, *l*-Трео-1-фенил-1-окси-2-ацетамино-3-ацетоксипропан.** 28 г 1-фенил-2-нитро-1,3-диацетоксипропана растворяли в 8 мл ледяной уксусной кислоты и гидрировали в присутствии 5 г Pd на костяном угле (содержание Pd ~12%) под давлением 40 атм. Через 3 часа раствор отфильтровывали от катализатора и выпаривали в вакууме при низкой температуре. Остаток перекристаллизовывали из 50 мл безводного этилацетата. Получено 10 г *d*, *l*-трео-1-фенил-2-ацетамино-1-окси-3-ацетоксипропана; выход 40%; т. пл. 168—169°. И. Ковач приводит т. пл. 158°. В американском патенте 2483885 (пример 68) приводится т. пл. 167—168°

Найдено %: C 62,03; H 6,75; N 5,46
$C_{13}H_{17}O_4N$. Вычислено %: C 62,14; H 6,82; N 5,57

***d*, *l*-Трео-1-фенил-1,3-диацетокси-2-ацетаминопропан.** 1 г *d*, *l*-трео-1-фенил-1-окси-2-ацетамино-3-ацетоксипропана размешивали в 5 мл хинолина и прибавляли 1,5 г уксусного ангидрида. После стояния в течение 24 час. реакционную смесь выпаривали в вакууме. Оставшееся масло перекристаллизовывали из метанола. Получено 1,1 г чистого *d*,*l*-трео-1-фенил-1,3-диацетокси-2-ацетаминопропана; выход 90%; т. пл. 79—80°. В американском патенте 2483885 (пример 68) приводится т. пл. 79°.

***d*, *l*-Трео-1-фенил-1,3-диокси-2-аминопропан.** а) 25,12 г (0,1 мол.) *d*,*l*-трео-1-фенил-1-окси-2-ацетамино-3-ацетоксипропана кипятили с 400 мл 5%-ной соляной кислоты в течение 2 час. и выпаривали в вакууме досуха. Остаток кристаллизовали из смеси: абсолютный этанол — абсолютный эфир в соотношении 1 : 1. Получено 16,8 г хлоргидрата *d*,*l*-трео-1-фенил-1,3-диокси-2-аминопропана; выход 82%; т. пл. 192°. В американском патенте 2513346 описанное в примере 2/d вещество с т. пл. 178°, очевидно, недостаточно чисто

Найдено %: C 53,24; H 6,85; N 6,64; Cl 17,50
$C_9H_{14}O_2NCl$. Вычислено %: C 53,07; H 6,93; N 6,88; Cl 17,41

б) 12,2 г *d*,*l*-трео-1-фенил-2-нитро-1,3-диацетоксипропана (IIIa) в 135 мл безводной уксусной кислоты, содержащей 2,75 г безводной щавелевой кислоты, гидрировали под атмосферным давлением в присутствии 2,5 г Pd на костяном угле (содержание Pd ~ 12%). После поглощения 3300 мл водорода катализатор отфильтровывали и раствор выпаривали

в вакууме досуха. Остаток экстрагировали 50 мл этанола, фильтровали и фильтрат упаривали. Сухой остаток растворяли в 30 мл абсолютного этанола, содержащего 2,75 г безводной щавелевой кислоты, и оставляли для кристаллизации. Через сутки отфильтровывали выделившиеся кристаллы биоксалата *d,l*-трео-1-фенил-1,3-диокси-2-аминопропана (6,4 г); т. пл. 139—140°; выход 59,5%

Найдено %: С 51.22; Н 5,98; N 5,64
$C_{11}H_{15}O_6N$. Вычислено %; С 51,36; Н 5,88; N 5,45

Из кислого оксалата 1-фенил-1,3-диокси-2-аминопропан (IV) выделяют обычным способом; выход 85%; т. пл. 82—83°.

в) 10,2 г (0,05 мол.) хлоргидрата *d,l*-трео-1-фенил-1,3-диокси-2-аминопропана растворяли в 100 мл воды и подщелачивали 40%-ным раствором едкого натра до рН 10. Раствор экстрагировали 6 порциями этилацетата по 50 мл каждая. Экстракт высушивали безводным сернокислым натрием и выпаривали. Полученный маслянистый продукт перекристаллизовывали из этилацетата. Получено 5,85 г *d,l*-трео-1-фенил-1,3-диокси-2-аминопропана (IV); выход 70%; т. пл. 82—83°. В американском патенте 2514376 (пример 27) приводится т. пл. 81—83°

Найдено %: С 64,64; Н 7,75; N 8,21
$C_9H_{13}O_2N$. Вычислено %: С 64,65; Н 7,84; N 8,38

Из маточного раствора после стояния выделяется 1,1 г белого кристаллического вещества с т. пл. 135°, которое по температуре плавления и по данным анализа оказывается тождественным *d,l*-трео-1-фенил-1,3-диокси-2-ацетаминопропану

Найдено %: С 63,38; Н 6,94; N 6,96
$C_{11}H_{15}O_3N$. Вычислено %: С 63,14; Н 7,23; N 6,70

Гидролизуя вышеупомянутое вещество вышеописанным способом, получают хлоргидрат *d,l*-трео-1-фенил-1,3-диокси-2-аминопропана.

Получение *d,l*-трео-1-фенил-1,3-диацетокси-2-ацетиламинопропана электрохимическим восстановлением. 14 г *d, l*-трео-1-фенил-1,3-диацетокси-2-нитропропана, перекристаллизованного из 60%-ной ледяной уксусной кислоты, растворяли в смеси 100 мл ледяной уксусной кислоты и 200 мл 96%-ного этанола при слабом нагревании. Охлажденный до комнатной температуры раствор вносили в стакан емкостью 1 л, на дно которого предварительно была налита ртуть, слоем толщиной 1 см. Ртуть предварительно промывали азотной кислотой. В качестве анолита применяли 20%-ный раствор азотной кислоты. Анолит помещали в пористый цилиндр, установленный в стакане. Уровень анолита должен совпадать с уровнем раствора восстанавливаемого вещества. Католит подкисляли 8 мл дымящей соляной кислоты и проводили восстановление при плотности тока 0,07 А/см² и температуре 44—45°. Требуемую температуру поддерживали охлаждением льдом. Через 2 часа желтый цвет реакционной смеси исчезал и окончание реакций (~3 час.) сопровождалось бурным выделением водорода. Реакционную смесь нейтрализовали ацетатом натрия и выпаривали в вакууме при 35—40° до объема ~ 80—100 мл. К остатку при постоянном перемешивании прибавляли твердый бикарбонат натрия до прекращения выделения углекислоты.

Оставшееся вещество экстрагировали 3 раза хлороформом (по 100 мл), высушивали хлороформный раствор сернокислым натрием и выпаривали в вакууме до состояния сиропа. Оставшееся красное масло растворяли в уксусной кислоте, обрабатывали костяным углем и оставляли на 24 часа в холодильнике. Выделившийся белый кристаллический порошок отфильтровывали и промывали на фильтре 3 мл охлажденного льдом этилацетата. Выход *d, l*-трео-1-фенил-1-окси-2-ацетамино-3-ацетоксипропана (диацетильное производное соединения IV) составляет 2,4 г; т. пл. 162—164°.

После двукратной перекристаллизации из этилацетата температура плавления повышается до 169—170°.

Электрохимическое восстановление *d, l*-трео-1-фенил-1-дихлорацетокси-2-нитро-3-ацетоксипропана (IIIb). Восстановление проводили в приборе, описанном в предыдущем опыте. 3,5 г *d,l*-трео-1-фенил-1-дихлорацетокси-2-нитро-3-ацетоксипропана суспендировали в 40 мл спирта и добавляли 2,5 мл соляной кислоты. Восстановление вели при плотности тока 0,07 А/см² и температуре 35—37°. Через систему пропускали ток в количестве, в 2,5 раза большем теоретического. После восстановления к смеси при размешивании прибавляли 5 г бикарбоната натрия. Реакционную смесь отфильтровывали и сушили над сернокислым натрием. Раствор выпаривали в вакууме досуха и полученную кристаллическую массу экстрагировали горячим этилацетатом. Экстракт выпаривали в вакууме и полученное кристаллическое вещество перекристаллизовывали из этилацетата. Получено 0,7 г вещества; выход 28%; т. пл. 168°. В полученном веществе качественной пробой хлор не обнаруживается.

Найдено %: C 61,90; H 6,87
$C_{13}H_{17}O_4$. Вычислено %: C 62,14; H 6,82

Ацилирование *d, l*-трео-1-фенил-1,3-диокси-2-аминопропана сложными эфирами в водно-щелочной среде. а) 16,7 г (0,1 мол.) 1-фенил-1,3-диокси-2-аминопропана (IV) растворяли в 100 мл воды и прибавляли 200 мл этилацетата. При энергичном перемешивании прибавляли в течение 50 мин. по каплям 30 мл 40%-ного раствора едкого натра при 30°, наблюдая за тем, чтобы pH раствора оставался в пределах 6—8. Отделяли водную фазу и экстрагировали ее 5 раз по 50 мл этилацетата. Объединенные этилацетатные растворы сушили над безводным сернокислым натрием, фильтровали и выпаривали. Стеклообразный остаток растворяли в 50 мл абсолютного этанола и при охлаждении льдом прибавляли двойной избыток раствора HCl в абсолютном этаноле. Выпадающие кристаллы отфильтровывали и промывали небольшим количеством абсолютного этанола. Получено 12,4 г хлоргидрата *d,l*-трео-1-фенил-1-окси-2-амино-3-ацетоксипропана; выход 50,5%; т. пл. 178°.

12,4 г вышеописанной соли растворяли в 40 мл воды и при 20° прибавляли 6,0 г безводного углекислого калия. Через 10 мин. экстрагировали 10 раз по 50 мл этилацетата. После обработки экстракта оставшееся масло кристаллизовали из этилацетата. Получено 8,5 г чистого *d, l*-трео-1-фенил-1,3-диокси-2-ацетаминопропана; выход 41%; т. пл. 136—138°. Вещество не дает депрессии температуры плавления с образцом, приготовленным другим путем [6, 8].

б) 20,4 г (0,1 мол.) хлоргидрата 1-фенил-1,3-диокси-2-аминопропана (IV) растворяли в 20 мл воды и прибавляли 71,5 г (0,5 мол.) метилового эфира дихлоруксусной кислоты. При быстром перемешивании в течение ~1 часа при 6—8° прибавляли по каплям 30 мл (0,3 мол.) 40%-ного раствора едкого натра так, чтобы pH раствора оставался во время реакции в пределах 6—8. Отделяли водную фазу и экстрагировали ее 6 раз по 50 мл этилацетата. Объединенные сложноэфирные растворы сушили над безводным сернокислым натрием; фильтровали и удаляли растворители; оставшееся масло растворяли в 50 мл абсолютного этанола и прибавляли 40 мл (0,3 мол.) раствора HCl в абсолютном этаноле. Выделившиеся кристаллы (т. пл. 190°) фильтровали, промывали 200 мл смеси (1 : 1) этанол — эфир. Получено 20,4 г чистого хлоргидрата *d, l*-трео-1-фенил-1-дихлорацетокси-2-амино-3-пропанола (VIa); т. пл. 195°; выход 64,8%

Найдено %: C 42,14; H 4,79; N 4,44; Cl 11,75; 33,83
$C_{11}H_{14}O_3NCl_3$. Вычислено %: C 41,99; H 4,49; N 4,45; Cl 11,27; 33,81

***d, l*-Трео-1-фенил-1,3-диокси-2-дихлорацетаминопропан (Va).** 15,75 г (0,05 мол.) хлоргидрата 1-фенил-1-дихлорацетокси-2-амино-3-пропанола

(VIa) растворяли в 45 мл воды и прибавляли 90 мл этилацетата. При 25° и перемешивании прибавляли маленькими порциями в течение 5 мин. 3,45 г (0,025 мол.) безводного K_2CO_3. После 5-мин. размешивания отделяли водный слой и экстрагировали его этилацетатом 4 раза по 25 мл. После сушки и выпаривания экстракта получают 13,2 г масла светложелтого цвета, которое через несколько часов закристаллизовывается. Выход 95%. Путем кристаллизации из 50%-ного водного этанола получено 11,8 г (78%) *d,l*-трео-1-фенил-1,3-диокси-2-дихлорацетаминопропана (Va) с т. пл. 90°. После двукратной перекристаллизации температура плавления повышается до 94—95°.

Найдено %: C 47,68; H 4,79; N 5,37; Cl общее 25,05
$C_{11}H_{13}O_3Cl_2$. Вычислено %: C 47,50; H 4,71; N 5,04; Cl общее 25,50

***d, l*-Трео-1-фенил-1,3-диацетокси-2-дихлорацетаминопропан.** 11,19 г (0,04 мол.) *d,l*-трео-1-фенил-1,3-диокси-2-дихлорацетаминопропана (Va) перемешивали с 10 мл безводного пиридина и 12 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь нагревали при 100° в течение 30 мин. и выпаривали в вакууме. Красно-желтый маслянистый остаток в течение нескольких дней закристаллизовывался. Путем кристаллизации из 20 мл 60%-ного этанола получено 12,2 г кристаллического *d,l*-трео-1-фенил-1,3-диацетокси-2-дихлорацетаминопропана; выход 83%; т. пл. 93—95°.

Найдено %: C 49,91; H 4,52; N 3,87; Cl 19,65
$C_{15}H_{17}O_5NCl_2$. Вычислено %: C 49,74; H 4,73; N 3,87; Cl 19,58

В американском патенте 2538766 (пример 2в) упоминается это соединение, однако ни физических констант, ни выхода не приводится.

***d,l*-Трео-1-фенил-1-окси-2-дихлорацетамино-3-ацетоксипропан (Vb).** К 5,56 г (0,02 мол.) *d,l*-трео-1-фенил-1,3-диокси-2-дихлорацетаминопропана (Va) прибавляли 8 мл уксусного ангидрида и выдерживали при 70° в течение 15 мин. После отгонки уксусного ангидрида масло слабо желтого цвета закристаллизовывается в течение 24 час. (6,3 г). Это вещество растворяли в 24 мл этилацетата и вызывали кристаллизацию прибавлением 36 мл петролейного эфира. Получено 4,6 г *d, l*-трео-1-фенил-1-окси-2-дихлорацетамино-3-ацетоксипропана (Vb); выход 72%; т. пл. 97—99°. После перекристаллизации температура плавления повышается до 100—101°.

Найдено %: C 48,67; H 4,68; N 4,41; Cl 21,89
$C_{13}H_{15}O_4NCl_2$. Вычислено %: C 48,76; H 4,72; N 4,37; Cl 22,15

Хлоргидрат *d,l*-трео-1-фенил-1-дихлорацетокси-2-амино-3-ацетоксипропана (VIb). 3,2 г (0,01 мол.) *d, l*-трео-1-фенил-1-окси-2-дихлорацетамино-3-ацетоксипропана растворяли в 10 мл абсолютного эфира и при охлаждении льдом прибавляли 3,2 мл (0,02 мол.) раствора HCl в абсолютном этаноле и оставляли при 0°. На другой день центрифугировали выделившиеся кристаллы и трижды промывали их по 3 мл смесью (1 : 20): абсолютный этанол — абсолютный эфир. Получено 2,6 г хлоргидрата *d,l*-трео-1-фенил-1-дихлорацетокси-2-амино-3-ацетоксипропана (VIb); выход 74%; т. пл. 169—172°. Путем перекристаллизации из смеси (1 : 2); абсолютный этанол — абсолютный эфир получено вещество с т. пл. 187°

Найдено %: C 43,52; H 4,75; N 4,23; Cl 30,18; 9,93
$C_{13}H_{16}O_4NCl_3$. Вычислено %: C 43,78; H 4,52; N 3,93; Cl 29,83; 9,95

Нитрат *d,l*-трео-1-фенил-1-дихлорацетокси-2-амино-3-ацетоксипропана (VIb). 3,2 г (0,01 мол.) 1-фенил-1-окси-2-дихлорацетамино-3-ацетоксипропана (Vb) растворяли в 10 мл диоксана и при охлаждении льдом прибавляли 5 мл диоксана, содержащего 0,94 г (0,015 мол.) азотной кислоты. После многодневного стояния реакционной смеси при 0° выделялось белое микрокристаллическое вещество; его фильтровали и промы-

вали абсолютным эфиром. Получено 2,9 г нитрата *d,l*-трео-1-фенил-1-дихлорацетоксипропана (VIb); выход 75,5%, т. пл. 122—124°. После перекристаллизации из 12 мл абсолютного этанола получается чистое вещество, плавящееся при 126—128°.

Найдено %: C 41,08; H 4,38; N 7,22; Cl 18,87
$C_{13}H_{16}O_7N_2Cl_2$. Вычислено %: C 40,75; H 4,21; N 7,31; Cl 18,51

Хлоргидрат *d,l*-эритро-1-фенил-1-хлор-2-амино-3-пропанола. При восстановлении α-ацетамино-β-оксипропиофенона из смеси рацемата, оставшейся после получения *d,l*-трео-1-фенил-1-окси-2-ацетамино-3-ацетиксипропана, прибавляли 30 г кристаллического вещества (т. пл. 90—95°) к 90 мл хлористого тионила при охлаждении льдом. Оставляли 15 мин. при комнатной температуре и затем прибавляли по каплям 90 мл воды; выдерживали в течение 2 час. при температуре 100°; после охлаждения оставляли на 12 час. при температуре —20°. Выделяется белое кристаллическое вещество (14,6 г); после перекристаллизации его из небольшого количества воды получено 11,8 г хлоргидрата 1-фенил-1-хлор-2-аминопропанола-3; выход 2 8,2; т. пл. 187—188°.

Найдено %: C 48,96; H 5,95; N 6,41; Cl общее 31,93; 16,19
$C_9H_{13}ONCl_2$. Вычислено %: C 48,66; H 5,90; N 6,31; Cl общее 31,93; 15,97

После выпаривания маточного раствора и перекристаллизации остатка из смеси (1 : 1) абсолютный этанол — абсолютный эфир получают хлоргидрат *d,l*-трео-1-фенил-1,3-диокси-2-аминопропана (IV) с т. пл. 192°. Т. пл. 178°, приведенная в американском патенте 2513346 (пример 2*d*), вероятно, соответствует температуре плавления смеси вышеуказанных двух веществ.

***d, l*-Эритро-1-фенил-1-хлор-2-дихлорацетамино-3-пропанол.** 4,4 г (0,02 мол.) вышеуказанного хлоргидрата 1-фенил-1-хлор-2-аминопропанола-3 растворяли в 28 мл воды и прибавляли 11 мл (14,3 г) метилового эфира дихлоруксусной кислоты. При быстром перемешивании при 8—10° в течение приблизительно 30 мин. прибавляли по каплям 6 мл 40%-ного раствора едкого натра, так, чтобы pH раствора оставался между 6 и 8. Разделяли слои и водную фазу экстрагировали 5 раз этилацетатом по 50 мл. После сушки (безводный сульфат натрия) объединенные экстракты выпаривали в вакууме, маслянистый остаток растворяли в 15 мл этилацетата, обрабатывали костяным углем и кристаллизовали прибавлением 60 мл абсолютного эфира. Получено 4,35 г *d, l*-эритро-1-фенил-1-хлор-2-дихлорацетаминопропанол-3-моногидрата; выход 69%; т. пл. 147°.

Найдено %: C 41,91; H 4,61; N 4,56; Cl 33,78
$C_{11}H_{12}O_2NCl_3 \cdot H_2O$. Вычислено %: C 41,99; H 4,49; N 4,45; Cl 33,81

Миграция ацильного остатка (N→ O). 0,28 г (0,00112 мол.) *d, l*-трео-1-фенил-1-хлор-2-дихлорацетаминопропанол-3-моногидрата растворяли в 5 мл абсолютного этанола и при охлаждении льдом прибавляли к нему 0,34 мл 32,18%-ного раствора HCl в абсолютном этаноле (0,00336 мол.). Через несколько минут выделялись белые кристаллы. Получено 0,22 г хлоргидрата 1-фенил-1-хлор-2-амино-3-дихлорацетоксипропана с т. пл. 194°.

Найдено %: C 39,52; H 4,12; N 4,30; Cl общее 42,18
$C_{11}H_{13}O_2NCl_4$. Вычислено %: C 39,67; H 3,93; N 4,21; Cl общее 42,58

Найдено %: Cl^- 10,72
Вычислено %: Cl^- 10,64

***d, l*-Трео-1-*p*-нитрофенил-1,3-диацетокси-2-дихлорацетаминопропан.** 7,24 г (0,02 мол.) 1-фенил-1,3-диацетокси-2-дихлорацетаминопропана рас-

творяли в 20 мл абсолютного хлороформа и этот раствор в течение 50 мин. при 0° и быстром перемешивании вливали по каплям в смесь из 10 мл (18,2 г) концентрированной серной кислоты и 1,45 мл (2,02 г, 0,022 мол.) азотной кислоты. После 30-минутного перемешивания реакционную смесь выливали тонкой струей на 45 г льда. Разделяли слои, и водную часть экстрагировали 4 раза по 8 мл хлороформа. Объединенные хлороформные экстракты взбалтывали 2 раза по 6 мл 10%-ного раствора бикарбоната натрия и с 5 мл воды. Хлороформный раствор высушивали над безводным сернокислым натрием и выпаривали в вакууме досуха. Перекристаллизовав из 80%-ного этанола, получают 3,5 г *d*, *l*-трео-1-*n*-нитрофенил-1,3-диацетокси-2-дихлорацетаминопропана; выход 43%. После многократной перекристаллизации т. пл. 138—139°

Найдено %: C 44,08; H 4,24; N 6,94; Cl 17,35
$C_{15}H_{16}O_7N_2Cl_2$. Вычислено %: C 44,24; H 3,96; N 6,88; Cl 17,41

***d*, *l*-Трео-1-*p*-нитрофенил-1,3-диокси-2-аминопропан (IX).** 1,02 г (0,0025 мол.) *d*,*l*-трео-1-*p*-нитрофенил-1,3-диацетокси-2-дихлорацетаминопропана кипятили в течение 4 час. с 12 мл 5%-ной соляной кислоты. После охлаждения экстрагировали 2 раза эфиром по 12 мл. Водную фазу освобождали от следов эфира и слабо подщелачивали 40%-ным раствором едкого натра (pH 8,5). Вскоре выделялись белые кристаллы (0,455 г) *d*, *l*-трео-1-*n*-нитрофенил-1,3-диокси-2-аминопропана (IX); выход 86,5%; т. пл. 129—131°. После перекристаллизации из воды температура плавления повышается до 142—143°.

(±)-Хлорамфеникол («левомицетин», «синтомицин»). *d*,*l*-трео-1-*p*-нитрофенил-1,3-диокси-2-дихлорацетаминопропан (VIIIа). а) 2,12 г (0,01 мол.) *d*, *l*-трео-1-*p*-нитрофенил-1,3-диокси-2-аминопропана (IX) растворяли в 40 мл этанола и прибавляли 2 мл 30%-ного раствора HCl в абсолютном этаноле. Раствор выпаривали досуха и остаток растворяли в 24 мл воды. К раствору прибавляли 8 мл метилового эфира дихлоруксусной кислоты и при интенсивном перемешивании при 8—10° добавляли каплями 4,5 мл 36%-ного раствора едкого натра в течение 50 мин. так, чтобы pH реакционной смеси оставался в пределах 6—8. Через 10 мин. после начала реакции прибавляли к реакционной смеси 5 мл метанола. После добавления щелочи освобождали раствор от метанола нагреванием до 40° в вакууме 2 мм, после чего экстрагировали 6 раз этилацетатом по 20 мл. Экстракт сушили над безводным сернокислым натрием, фильтровали и выпаривали в вакууме. Оставшееся светложелтое масло растворяли в 8 мл горячего этилацетата и кристаллизовали прибавлением 4 мл петролейного эфира. Получено 2,23 г *d*, *l*-трео-1-*p*-нитрофенил-1,3-диокси-2-дихлорацетаминопропана (VIIIа); выход 72%. После повторной перекристаллизации т. пл. 152—153°. Депрессии температура плавления с известным образцом хлорамфеникола [6] не дает.

Найдено %: C 40,72; H 3,86; N 8,78; Cl 22,12
$C_{11}H_{12}O_5N_2Cl_2$. Вычислено %: C 40,88; H 3,74; N 8,67; Cl 21,95

б) 1 г (0,0025 мол.) *d*, *l*-трео-*p*-нитрофенил-1,3-диацетокси-2-дихлорацетаминопропана растворяли в 50 мл ацетона. При температуре — 7—8 и сильном перемешивании в раствор добавляли по каплям 100 мл 0,1 *N* раствора едкого натра, охлажденного до +2°. В течение дальнейших 2 час. поддерживали раствор при температуре —10°. Затем титровали раствор 0,2 *N* соляной кислотой в присутствии метилоранжа до нейтрализации. Отгоняли ацетон при 30° в вакууме 2 мм и экстрагировали этилацетатом 10 раз по 50 мл. Экстракт высушивали над безводным сернокислым натрием, фильтровали и выпаривали в вакууме. После двукратной перекристаллизации из этилацетата маслянистого остатка получено 0,62 г *d*.*l*-трео-1-*p*-нитрофенил-1,3-диокси-2-дихлорацетаминопропана (VIIIа) с

т. пл. 151—153°. Депрессии температуры плавления с заведомым образцом [6] хлорамфеникола не обнаружено.

в) 10 г нитрата *d*, *l*-трео-1-фенил-1-дихлорацетокси-2-амино-3-ацетоксипропана (VIb) при энергичном перемешивании и температуре 0—5° прибавляли к 30 мл азотной кислоты (уд. в. 1,52). Через час реакционную смесь вливали в холодную воду, содержащую бикарбонат калия и углекислый кальций. Выделившийся продукт реакции экстрагировали 5 раз хлороформом по 50 мл. После сушки и выпаривания хлороформного раствора получено 4,02 г маслянистого остатка: его растворяли в 220 мл ацетона и к раствору по каплям добавляли 440 мл предварительно охлажденного 0,1 *N* раствора едкого натра при температуре — 7—8°. В течение 2 час. смесь держали при — 14°, после чего нейтрализовали 0,2 *N* соляной кислотой. Ацетон отгоняли при температуре 30° в вакууме 2 мл, и остаток экстрагировали 10 раз этилацетатом по 60 мл. Экстракт высушивали над безводным сернокислым натрием, фильтровали и выпаривали. Оставшееся масло перекристаллизовывали из 30 мл смеси (1 : 1): абсолютный этилацетат — абсолютный петролейный эфир. Получено 2,12 г *d*,*l*-трео-1-*p*-нитрофенил-1,3-диокси-2-дихлорацетаминопропана (VIIIa). Выход 25,5%: т. пл. 151—153,5°. С заведомым образцом [6] хлорамфеникола депрессии температуры плавления не наблюдается.

Настоящая работа была проведена при материальной поддержке химико-фармацевтического завода «Хиноин» и фармацевтического промышленного исследовательского института. Микроанализы проводили в лаборатории нашей кафедры д-ра Ева Фодор — Варга, К. Ланг и Р. Минарович, технические сотрудники Имре Сабо и Дюла Сабади.

Институт органической химии
Университета г. Сегед
Венгрия

Поступило
3.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Bruckner, Ann. **518**, 226 (1935).
2. V. Bruckner, A. Kramli, J. prakt. Chem. **143**, 2, 288 (1935); **148**, 5, 177 (1937)
3. V. Bruckner, G. Fodor, Ber. **76**, 466 (1943); G. Fodor, Ber. **76**,121 (1943); V. Bruckner, G. Fodor, J. Kiss, J. Kovacs, J. Chem. Soc. **1948**, 885; G. Fodor, J. Kiss, M. Szekerke, J. org. Chem. **15**, 227 (1950). I. Kovacs, О ψ-нитросите некоторых производных коричного спирта. Докторская диссертация, Сегед, 1943.
4. E. Cherbuliez, Fr. Neumeir, H. Lozeron, Helv. **14**, 191 (1931).
5. Lott, Ам. пат. 2103266.
6. J. Controulis, M. C. Rebstock, H. M. Crooks, J. Am. Chem. Soc. **71**, 24 (1949).
7. Й. Коллонич, Доклад на Съезде общества венгерских химиков, Дебрецен, 27, IX, 1953.
8. L. M. Long, H. D. Troutman, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2469 (1949).
9. a) G. Fodor, J. Kiss, Nature **163**, 287 (1944); b) G. Fodor, J. Kiss, G. Ohegyi, J. org. Chem. **14**, 336 (1949); c) G. Fodor, J. Kiss, M. Szekerke, J. org. Chem. **15**, 227 (1950).
10. G. Fodor, J. Kiss, L. Sallay, Nature **167**, 690 (1951); J. Chem. Soc. **1951**, 1858.
11. K. Freudenberg, E. Schoffel, E. Braun, J. Am. Chem. Soc. **54**, 234 (1932).
12. K. J. Freudenberg, F. Nikolai, Ann. **510**, 223 (1934); Leithe, Ber. **65**, 660 (1932).
13. K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3954 (1951).
14. G. Carrara, G. Weitnauer, Gazz. Chim. Ital. **79**, 856 (1949).
15. J. D. Dunitz, J. E. Leonard, J. Am. Chem. Soc. **72**, 4276 (1950).
16. Н. А. Преображенский, Э. И. Генкин, Химия органических лекарственных веществ, Госхимиздат, М. 1953, стр. 545—546.
17. a)Berichte Schimmel and Co. **1922**, 5—166; C. **1929**, IV, 764; b) M. Bourguel, Bull. **45**, [4]; 1067 (1929).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 3

О. В. КИЛЬДИШЕВА, М. Г. ЛИНЬКОВА, И. Л. КНУНЯНЦ

ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕРКАПТОАМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 7. ПРЕВРАЩЕНИЯ α,β-ДИГАЛОИДО-α-АЦИЛАМИНОПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ. АЦИЛОКСИПИРОВИНОГРАДНЫЕ КИСЛОТЫ

В одном из предыдущих сообщений [1] было описано образование и свойства β-галоидо-α-окси-α-ациламинопропионовых кислот. Дальнейшее исследование свойств этих кислот показало, что они легко превращаются в новые ацилоксипроизводные пировиноградной кислоты. При действии водного раствора бикарбоната натрия на β-бром-α-окси-α-фенацетил- и β-бром-α-окси-α-бензоиламинопропионовые кислоты происходит растворение последних, а затем выпадают трудно растворимые в воде натриевые соли ацилоксипировиноградной кислоты, из которых действием 25%-ной H_2SO_4 были выделены в виде гидратов свободные ацилоксипировиноградные кислоты (I) и (II).

$$BrCH_2-\underset{COOH}{\overset{OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-NHCOR \xrightarrow[HOH]{} RCOOCH_2\underset{OH}{\overset{OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-COOH,$$

где $R = C_6H_5$, $CH_2C_6H_5$.

Ацилоксипировиноградные кислоты хорошо растворимы в воде и в большинстве органических растворителей; они могут быть перекристал-

Таблица

Ацилоксипировиноградные кислоты и их 2,4-динитрофенилгидразоны	Т. пл. в °C
$C_6H_5CH_2CO-OCH_2-C(OH)_2-COOH$ (I)	57—58
$C_6H_5CH_2CO-OCH_2-C(=N-NHC_6H_3(NO_2)_2)-COOH$ (III)	169—170
$C_6H_5CO-OCH_2-C(OH)_2-COOH$ (II)	68—70
$C_6H_5CO-OCH_2-C(=N-NHC_6H_3(NO_2)_2)-COOH$ (IV)	168—173

лизованы из $CHCl_3$ или дихлорэтана. Щелочные растворы их с $FeCl_3$ дают вишнево-фиолетовое окрашивание, характерное для оксипировиноградной кислоты. С 2,4-динитрофенилгидразином тотчас же выделяют соответствующие 2,4-динитрофенилгидразоны (III) и (IV), идентичные 2,4-динитрофенилгидразонам, полученным при кислом гидролизе α,β-дибром-α-ациламинопропионовых кислот [2].

Исследование метилового эфира β-хлор-α-метокси-α-бензоиламинопропионовой кислоты [1] показало, что превращение α,β-дигалоидо-α-ациламино- и β-галоидо-α-окси-α-ациламинопропионовых кислот в производные ацилоксипировиноградной кислоты происходит через промежуточные соединения — оксазолины. При обработке метилового эфира β-хлор-α-метокси-α-бензоиламинопропионовой кислоты эквимолекулярным количеством метилата натрия был выделен метиловый эфир 2-фенил-4-метоксиоксазолин-4-карбоновой кислоты (V) с т. пл. 56°

$$Cl-CH_2-C(OCH_3)(COOCH_3)-N{=}C(OH)C_6H_5 \xrightarrow[CH_3ONa]{-HCl} \underbrace{CH_2-C(OCH_3)(COOCH_3)-N{=}C(C_6H_5)-O}_{\text{цикл}} \quad (V)$$

Выделенный оксазолин (V), как и следовало ожидать, оказался чрезвычайно чувствительным по отношению к кислотам. Так, омылением сложноэфирной группы удается выделить устойчивую натриевую соль 2-фенил-4-метоксиоксазолин-4-карбоновой кислоты, но все попытки выделить из нее свободную кислоту оказались безуспешными. При подкислении натриевой соли происходит расщепление оксазолинового цикла и конечным продуктом гидролиза оказываются только ацилоксипроизводные пировиноградной кислоты. Поэтому, как правило, при реакциях в водных средах как из α,β-дибром-α-ациламинопропионовых кислот, так и из β-бром-α-окси-α-ациламинопропионовых кислот образуется оксипировиноградная кислота или ее производные.

α,β-Дихлор-α-ациламинопропионовые и β-хлор-α-окси-α-ациламинопропионовые кислоты оказались соединениями, более устойчивыми к гидролизу, и превращение β-хлор-α-окси-α-бензоиламинопропионовой кислоты, например, происходит только при действии более сильного основания (1N раствора NaOH).

Факт образования метилового эфира 2-фенил-4-метоксиоксазолин-4-карбоновой кислоты позволяет представить превращения галоидопроизводных ациламинопропионовых кислот в производные ацилоксипировиноградной кислоты следующим образом:

$$X-CH_2-C(X)(NHCOR)-COOH \xrightarrow[+R'OH]{-HX} X-CH_2-C(OR')(NHCOR)-COOH \rightleftarrows X-CH_2-C(OR')(COOH)-N{=}C(R)-OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underbrace{CH_2-C(OR')(COOH)-N{=}C(R)-O}_{\text{цикл}}\cdot HX \xrightarrow{HOH} RCO-OCH_2-C(OR')(NH_2\cdot HX)-COOH \longrightarrow R-CO-OCH_2-C(OR')(OH)-COOH + NH_4X$$

$R = C_6H_5,\ CH_2C_6H_5$

$R' = H,\ CH_3,\ C_2H_5$

Некоторую аналогию наблюдаемой нами перегруппировки представляет миграция ацильной группы от атома азота к атому кислорода в оксиаминах [3, 4, 5].

Описанные превращения α,β-дигалоидо-α-ациламинопропионовых кислот имеют место и при конденсации последних с диметилцистеином. Реакции диметилцистеина с α,β-дибром-α-бензоиламино-, α,β-дибром-α-фенацетиламинопропионовыми кислотами и с β-бром-α-окси-α-фенацетиламинопропионовой кислотой в широком интервале pH (от 2 до 8) приводит в основном к 5,5-диметил-2-ацилоксиметилен-2,4-тиазолидиндикарбоновым кислотам (VI), (VII), идентичным кислотам, полученным при непосредственной конденсации диметилцистеина с ацилоксипроизводными пировиноградной кислоты

$$(CH_3)_2C(SH)-CH(NH_2)-COOH \xrightarrow[\;(HO)_2C(CH_2OCOR)COOH\;]{\;BrCH_2-CBr(COOH)-NHCOR\;} \underset{\text{5,5-диметил-2-(}CH_2OCOR\text{)-тиазолидин-2,4-дикарбоновая кислота}}{(CH_3)_2C{-}S{-}C(CH_2OCOR)(COOH){-}NH{-}CH(COOH)}$$

(VI) $R = CH_2C_6H_5$; (VII) $R = C_6H_5$.

При расщеплении 5,5-диметил-2-бензоилоксиметилен-2,4-тиазолидиндикарбоновой кислоты спиртовым раствором сулемы был выделен 2-4-динитрофенилгидразон бензоилоксипировиноградной кислоты.

Методом доказательства строения ацилоксипировиноградной кислоты мог явиться процесс восстановления ее 2,4-динитрофенилгидразона, в результате которого должен был бы образоваться ацилсерин или свободный серин, если бы при восстановлении произошло омыление сложноэфирной группы

$$RCO-OCH_2-C(=N-NHC_6H_3(NO_2)_2)-COOH \xrightarrow[H_2]{Al} R-CO-OCH_2-CH(NH_2)-COOH$$

или

$$HOCH_2-CH(NH_2)-COOH,$$

где $R = CH_2C_6H_5$; C_6H_5.

Аналогичный пример восстановления 2,4-динитрофенилгидразона оксипировиноградной кислоты был недавно описан Спринсоном и Чаргафом [6]. Авторы в результате восстановления 2,4-динитрофенилгидразона действителоно выделили серин с выходом в 30% от теорет. В отличие от опыта восстановления 2,4-динитрофенилгидразона оксипировиноградной кислоты восстановление полученных 2,4-динитрофенилгидразонов ацилоксипировиноградной кислоты неожиданно привело к выделению аланина. Этот результат заставил более подробно изучить продукты восстановления, образующиеся как в опыте Спринсона и Чаргафа, так и в случае восстановления 2,4-динитрофенилгидразонов ацилоксипировиноградной кислоты.

Исследование продуктов восстановления обеих реакций при помощи распределительной хроматографии показало, что при восстановлении 2,4-

динитрофенилгидразонов ацилоксипировиноградной кислоты, наряду с аланином, который является основным продуктом реакции, образуется также серин и *о*-ацилсерин

$$R-CO-OCH_2-\underset{\underset{N-NHC_6H_3(NO_2)_2}{\|}}{C}-COOH \xrightarrow[H_2]{Al} CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \quad \text{и следы}$$

$$RCO-OCH_2-\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}-COOH \quad \text{и} \quad HO-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH,$$

где $R = CH_2C_6H_5$, C_6H_5.

При восстановлении 2,4-динитрофенилгидразона оксипировиноградной кислоты основным продуктом реакции, как и указывают Спринсон и Чаргаф [6], действительно является серин; однако, наряду с ним, в продуктах восстановления присутствует и аланин, который ими не был обнаружен

$$HO-CH_2-\underset{\underset{N-NHC_6H_3(NO_2)_2}{\|}}{C}-COOH \xrightarrow[H_2]{Al} HO-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \quad \text{и следы}$$

$$CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH$$

Таким образом, в настоящем исследовании установлены случаи предельного восстановления окси- и ацилоксиметильных групп амальгамой Al до CH_3-группы. Этот результат восстановления является следствием особенностей строения гидразонов оксипировиноградной кислоты. В отличие от гидразонов ацилокси- и оксипировиноградной кислоты β-ацилоксисерин в этих же условиях аланина не образует. Таким образом, наличие в α-положении гидразогруппы сильно влияет на характер окси- и ацилоксигрупп, делая их способными к исчерпывающему восстановлению (до CH_3-группы) в условиях, в которых спирты и сложные эфиры не восстанавливаются. Аналогичный случай наблюдали Пилоти и Руф [7], которые при восстановлении оксима диоксиацетона амальгамированным натрием получили изопропиламин:

$$HOCH_2-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CH_2OH \xrightarrow[H_2]{Na} CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_3$$

Повидимому, отмеченные в настоящем исследовании два случая восстановления окси- и ацилоксигрупп и случай восстановления оксима диоксиацетона в изопропиламин представляют собой примеры проявления общей закономерности легкого восстановления оксигрупп оксимов и гидразонов α-оксикарбонильных соединений.

Следует отметить, что в случае восстановления гидразонов ацилоксипировиноградной кислоты выход аланина значительно больше, чем это имеет место при восстановлении соответствующих оксисоединений.

Показанное в данном сообщении образование ацилоксипировиноградной кислоты из α,β-дигалоидо-α-ациламинопропионовых кислот является связующим звеном между ранее рассмотренными отдельными группами реакций этих сложных многофункциональных соединений [1, 2, 8]. Общий цикл превращений приведен в нижеследующей схеме на примере реакций α,β-дихлор-α-бензоиламинопропионовой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрат фенацетилоксипировиноградной кислоты (I). 4,5 г (0,0125 мол.) α,β-дибром-α-фенацетиламинопропионовой кислоты обрабатывали избытком насыщенного раствора бикарбоната 2,1 г (0,025 мол.) в 20 мл воды. Щелочной раствор подкисляли концентрированной HCl до pH 1,5. Через некоторое время выпавший кристаллический осадок отфильтровывали; получено 0,9 г (24,0%) β-бром-α-окси-α-фенацетиламинопропионовой кислоты с т. пл. 105—106°.

Кислый маточник упаривали в вакууме досуха. Остаток экстрагировали эфиром. Эфир упаривали до начала кристаллизации. Кристаллический осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством бензола, затем $CHCl_3$ и кристаллизовали из $CHCl_3$. Получено 0,5 г (17%) гидрата фенацетилоксипировиноградной кислоты в виде бесцветных кристаллов в форме лепестков с т. пл. 57—58°

Найдено %: C 54,87; H 4,93
$C_{11}H_{12}O_6$. Вычислено %: C 55,00; H 5,0

Щелочной раствор гидрата фенацетилоксипировиноградной кислоты с $FeCl_3$ дает вишнево-фиолетовое окрашивание. Гидрат фенацетилоксипировиноградной кислоты очень хорошо растворим в воде, спирте, эфире; кристаллизуется из $CHCl_3$ и дихлорэтана. Водный раствор гидрата фенацетилоксипировиноградной кислоты с 0,5%-ным раствором 2,4-динитрофенилгидразина в 2 N HCl тотчас же образует кристаллический гидразон с т. пл. 168—170° (из спирта), идентичный 2,4-динитрофенилгидразону

фенацетилоксипировиноградной кислоты, выделенному при гидролизе α,β-дибром-α-фенацетиламинопропионовой кислоты [2].

Найдено %: С 50,52; Н 3,49
$C_{17}H_{14}O_8N_4$. Вычислено %: С 50,74; Н 3,48

Гидрат фенацетилоксипировиноградной кислоты при растворении в бикарбонате образует трудно растворимую в воде натриевую соль, из которой свободная кислота выделяется при действии 25%-ной H_2SO_4.

Гидрат бензоилоксипировиноградной кислоты (II). 8 г (0,022 мол.) α, β-дибром-α-бензоиламинопропионовой кислоты обрабатывали 3 г (0,037 мол.) насыщенного раствора бикарбоната в 30 мл воды. Нерастворившийся осадок отфильтровывали, получено 2,7 г (44,2%) β-бром-α-окси-α-бензоиламинопропионовой кислоты с т. пл. 92—93°. Фильтрат оставляли в рефрижераторе. На следующий день кристаллический осадок отфильтровывали (фильтрат I), промывали небольшим количеством воды и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 2 г натриевой соли гидрата бензоилоксипировиноградной кислоты, которая очень хорошо кристаллизуется из горячей воды в виде блестящих прозрачных кристаллов. Свободный гидрат бензоилоксипировиноградной кислоты из натриевой соли был выделен при помощи 25%-ной H_2SO_4. Из прозрачного раствора только на следующий день после подкисления выпадает осадок свободной кислоты. Осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды, сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,7 г гидрата бензоилоксипировиноградной кислоты с т. пл. 68—70° (из хлороформа).

Найдено %: С 52,88; Н 4,47
$C_{10}H_{10}O_6$. Вычислено %: С 53,0; Н 4,42

Гидрат (II) хорошо растворим в воде, спирте, эфире; кристаллизуется из $CHCl_3$ и дихлорэтана. Щелочной раствор гидрата бензоилоксипировиноградной кислоты с $FeCl_3$ дает вишнево-фиолетовое окрашивание, характерное для оксипировиноградной кислоты. После трехминутного нагревания с 0,5 N NaOH реакция с $FeCl_3$ исчезает. Раствор охлаждали, подкисляли 25%-ной H_2SO_4; осадок отфильтровывали, сушили. Получена бензойная кислота с т. пл. 121—122° (из воды). Смешанная проба с бензойной кислотой депрессии температуры плавления не дает. Гидрат (II) с 0,5%-ным раствором 2,4-динитрофенилгидразина в 2 N HCl дает гидразон с т. пл. 168—173°, идентичный 2,4-динитрофенилгидразону бензоилоксипировиноградной кислоты, выделенному при кислом гидролизе α, β-дибром-α-бензоиламинопропионовой кислоты [2].

Найдено %: С 49,36; Н 3,17; N 14,37
$C_{16}H_{12}O_8N_4$. Вычислено %: С 49,48; Н 3,09; N 14,4

Фильтрат (I) упаривали в вакууме досуха, обрабатывали 25%-ной серной кислотой и извлекали эфиром. Эфирный экстракт сушили над безводным сульфатом натрия и упаривали до начала кристаллизации; осадок отфильтровывали. Получено 1,1 г вещества с растянутой температурой плавления. После повторного переосаждения из бикарбонатного раствора кислотой и дробной перекристаллизации из воды натриевых солей удалось выделить дополнительно еще 0,2 г гидрата бензоилоксипировиноградной кислоты с т. пл. 68—70° [общий выход гидрата (II) 17,6%] и новую β-бром-бис-(бензоиламино)пропионовую кислоту с т. пл. 124°

$$BrCH_2 - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}} - (NHCOC_6H_5)_2$$

Найдено %: C 52,3; H 4,07; N 7,59; Br 21,47
$C_{17}H_{15}O_4N_2Br$. Вычислено %: C 52,1; H 3,83; N 7,2; Br 22,4

Кроме того, была также выделена кислота с двойной температуро плавления — 90 и 114°, по свойствам очень близко напоминающая гидра бензоилоксипировиноградной кислоты, но содержащая азот. Повиди мому, это недостаточно хорошо очищенная β-бензоилокси-α-окси-α-бен зоиламинопропионовая кислота

$$C_6H_5COOCH_2-\underset{COOH}{\overset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-NHCOC_6H_5$$

Найдено %: N 4,17
$C_{17}H_{15}O_6N$. Вычислено %: N 4,25

Кислота с т. пл. 90—114° с 0,5%-ным раствором 2,4-динитрофенил гидразона в 2 *N* HCl дает 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 168—170° Смешанная проба с 2,4-динитрофенилгидразоном бензоилоксипировино градной кислоты депрессии температуры плавления не дает.

Метиловый эфир 2-фенил-4-метоксиоксазолин-4-карбоновой кислоты (V). 0,54 г (0,002 мол.) метилового эфира β-хлор-α-метокси-α-бензоиламино пропионовой кислоты в 5 мл абсолютного метанола смешивали с 2,4 мл метилата натрия (0,002 мол.), оставляли на 2 часа при комнатной темпе ратуре, а затем упаривали в вакууме досуха. Остаток после упаривани извлекали абсолютным эфиром и эфир отгоняли. Получен метиловы эфир 2-фенил-4-метоксиоксазолин-4-карбоновой кислоты с т. пл. 56

Найдено %: C 61,29; H 5,47; N 6,07
$C_{12}H_{13}NO_4$. Вычислено %: C 61,27; H 5,50; N 5,95

Вещество (V) в абсолютном эфире с спиртовой HCl дает кристалличе ский хлоргидрат с т. пл. 110°, который легко разлагается.

Натриевая соль 2-фенил-4-метоксиоксазолин-4-карбоновой кислоты К 0,27 г (0,001 мол.) метилового эфира β-хлор-α-метокси-α-бензоиламино пропионовой кислоты в 2 мл метанола прибавляли 1 мл 2 *N* NaOH в ме таноле (0,002 мол.) и оставляли на 2 часа при комнатной температуре. Выде лившийся NaCl отфильтровывали, а фильтрат упаривали в вакууме до $^1/_2$ первоначального объема. Выпавшую натриевую соль 2-фенил-4-мет оксиоксазолин-4-карбоновой кислоты отфильтровывали и промывали не большим количеством спирта. Получено 0,15 г натриевой соли 2-фенил-4- метоксиоксазолин-4-карбоновой кислоты.

Найдено %: N 5,38
$C_{11}H_{10}NO_4Na$. Вычислено %: N 5,75

Натриевая соль 2-фенил-4-метоксиоксазолин-4-карбоновой кислоты легко растворяется в спирте и воде. Выделить из натриевой соли свобод- ную 2-фенил-4-метоксиоксазолин-4-карбоновую кислоту не удалось. При подкислении водного раствора эквивалентным количеством H_2SO_4 через некоторое время выпадает натриевая соль бензоксипировиноградной ки- слоты.

5,5 - Диметил -2- фенацетилоксиметилен -2,4- тиазолидиндикарбоновая кислота (VI). 0,3 г (0,002 мол.) диметилцистеина и 0,16 г (0,002 мол.) бикар- боната натрия растворяли в 5 мл воды и прибавляли 0,6 г (0,002 мол.)

α-окси-α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислоты. Смесь оставляли при комнатной температуре на 12 час. (pH 4). На следующий день выпадала мононатриевая соль 5,5-диметил-2-фенацетилоксиметилен-2,4-тиазолидиндикарбоновой кислоты; т. пл. 187—190° с разложением. Из маточника после подкисления 1 *N* H_2SO_4 выпадает 5,5-диметил-2-фенацетилоксиметилентиазолидин-2,4-дикарбоновая кислота, хорошо растворимая в спирте, эфире и ацетоне, труднее — в бензоле и хлороформе. Для очистки 5,5-диметил-2-фенацетилоксиметилен-2,4-тиазолидиндикарбоновую кислоту растворяли в ацетоне, добавляли равный объем воды и оставляли до следующего дня. Получена кислота (VI) с т. пл. 166—167° (с разложением)

Найдено %: C 53,9; H 5,5; S 9,1
$C_{16}H_{19}O_6NS$. Вычислено %: C 54,3; H 5,3; S 9,06

Найден эквивалент нейтрализации 177, молекулярный вес — 353.

Из мононатриевой соли при подкислении серной кислотой получают свободную кислоту (VI) с т. пл. 167—168° (с разложением). Общий выход кислоты (VI) 80%.

Аналогичные результаты получены были и с α-фенацетиламино-α, β-дибромпропионовой кислотой в присутствии 2 мол. бикарбоната натрия. 5,5-Диметил-2-фенацетилоксиметилен-2,4-тиазолидиндикарбоновая кислота в эфирном растворе с избытком диазометана образует, повидимому, диметиловый эфир 5,5-диметил-2-фенацетилоксиметилен-3-метил-2,4-тиазолидиндикарбоновой кислоты с т. пл. 101—102° (из эфира)

Найдено %: C 58,02; H 6,6; S 8,14
$C_{19}H_{25}O_6NS$. Вычислено %: C 57,7; H 6,3; S 8,1

5,5-Диметил-2-бензоилоксиметилен-2,4-тиазолидиндикарбоновая кислота (VII). а) 1,9 г (0,012 мол.) диметилцистеина растворяли в 20 мл воды и прибавляли 4,3 г (0,012 мол.) α-бензоиламино-α, β-дибромпропионовой кислоты и оставляли на 12 час. при комнатной температуре (pH 2). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды. Получено 3,45 г (80,6% от теорет.) кислоты (VII); 3 г кислоты (VII) растворяли в 15 мл ацетона, фильтровали, прибавляли 20 мл воды и оставляли до следующего дня. Получено 2,5 г кислоты (VII) с т. пл. 165—166° (с разложением).

5,5-Диметил-2-бензоилоксиметилен-2,4-тиазолидиндикарбоновая кислота легко растворима в спирте, эфире и ацетоне, плохо — в хлороформе и холодной воде. Из горячей воды кристаллизуется. Не растворима на холоду в 2 *N* HCl, при кипячении декарбоксилируется. Иодометрически титруется, как и пенициллоиновая кислота [9]

Найдено %: C 52,7; H 5,2; S 9,3; N 4,3
$C_{15}H_{17}O_6NS$. Вычислено %: C 53,0; H 5,0; S 9,4; N 4,1

б) 1,5 г (0,01 мол.) диметилцистеина растворяли в 20 мл воды, прибавляли 3 г (0,04 мол.) бикарбоната натрия и 3,4 г (0,01 мол.) α-бензоиламино-α, β-дибромпропионовой кислоты. Смесь оставляли на 12 час. при комнатной температуре, а затем нагревали 5 час. при 40° (pH 8). Реакция на сульфгидрильную группу с $FeCl_3$ — положительная. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой. Получено 0,8 г натриевой соли гидрата бензоилоксипировиноградной кислоты. Из маточника при подкислении 1 *N* H_2SO_4 выпадало незначительное количество 5,5-диметил-2-бензоилоксиметилен-2,4-тиазолидиндикарбоновой кислоты.

Из натриевой соли гидрата бензоилоксипировиноградной кислоты при действии 25%-ной серной кислотой получали свободный гидрат бензоилоксипировиноградной кислоты с т. пл. 68—70° (из хлороформа), идентичный гидрату (II). При расщеплении 5,5-диметил-2-бензоилоксиметилен-2,4-тиазолидиндикарбоновой кислоты сулемой в присутствии 2,4-динитрофенилгидразина был выделен гидразон бензоилоксипировиноградной кислоты с т. пл. 167—168°, идентичный гидразону (IV).

Восстановление 2,4-динитрофенилгидразонов, производных пировиноградной кислоты. 1) 3,8 г (0,01 мол.) 2,4-динитрофенилгидразона бензоксипировиноградной кислоты взмучивали в 100 мл 80%-ного этилового спирта и обрабатывали свежеприготовленным активированным алюминием (приготовлялся из 10 г по способу Адкинса при помощи $HgCl_2$), перемешивали 30 мин. при 20°, затем оставляли при перемешивании на ночь при комнатной температуре. На следующий день темнокоричневый раствор фильтровали, гидрат окиси алюминия тщательно промывали на фильтре 300 мл горячей воды. Темнокоричневый раствор обесцвечивали животным углем и упаривали в вакууме досуха. Остаток растворяли в минимальном количестве воды, добавляли абсолютный спирт до появления муки и оставляли в рефрижераторе. На следующий день кристаллический осадок отфильтровывали и сушили. Получено 0,25 г (28%) аланина с т. пл. 290—292° с разложением. Смешанная проба с образцом аланина депрессии температуры плавления не дала. Маточники после выделения аланина упаривали досуха при комнатной температуре, остаток растворяли в минимальном количестве воды и анализировали при помощи распределительного хроматографирования на бумаге. После проявления хроматограммы были обнаружены аланин, серин и *о*-бензоилсерин.

2) 1 г 2,4-динитрофенилгидразона фенацетилоксипировиноградной кислоты восстанавливали при помощи амальгамированного алюминия, как описано выше. Обесцвеченный углем раствор упаривали до минимального объема и анализировали при помощи распределительного хроматографирования на бумаге. После проявления хроматограммы были обнаружены аланин, серин, *о*-фенацетилсерин.

3) 1 г 2,4-динитрофенилгидразона оксипировиноградной кислоты (приготовлялся по способу Спринсона [3] из бромпировиноградной кислоты) восстанавливали при помощи амальгамированного алюминия способом, описанным выше, и упаренный до минимального объема раствор анализировали способом распределительного хроматографирования на бумаге. После проявления хроматограммы был обнаружен, наряду с серином, и аланин.

4) 0,7 г *о*-бензоилсерина восстанавливали амальгамированным алюминием так же, как это было описано для 2,4-динитрофенилгидразона бензоилоксипировиноградной кислоты. В результате восстановления был выделен только серин. На хроматограмме после проявления также был обнаружен только серин.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что α, β-дигалоидо-α-ациламинопропионовые кислоты под действием воды, в широком интервале pH, превращаются в ацилоксипировиноградные кислоты, через промежуточно образующиеся 2-фенил-4-окси-4-карбоксиоксазолоны.

2. Показано, что исчерпывающее восстановление амальгамами металлов в воде α-ацетокси-, α-оксигрупп гидразонов и оксимов α-оксикарбонильных соединений является общей закономерностью.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 2, Сообщ. 5.
2. О. В. Кильдишева, Л. П. Растейкен, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 2, Сообщ. 4.
3. M. Bergmann, A. Mickely, Z. phys. Chem. **140**, 128 (1924).
4. E. Fry, J. org. Chem. **14**, 887 (1949); **15**, 438 (1950).
5. E. Baltazzи др., Chem. ind. № 22, 541 (1953).
6. D. Sprinsson, E. Chargaff, J. Biol. Chem. **164**, 417 (1946).
7. Piloty, O. Ruff, Ber. **30**, 1664 (1897).
8. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 2, Сообще. 6.
9. J. Alicino, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.), 18, № 20, 619, 1946.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 3

И. Л. КНУНЯНЦ, В. В. ШОКИНА

ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕРКАПТОАМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 8. АЛКИЛИРОВАНИЕ И АЦИЛИРОВАНИЕ ЦИСТЕИНА И ДИМЕТИЛЦИСТЕИНА ПРОИЗВОДНЫМИ α-АЦИЛАМИНО-β-ГАЛОИДОПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ

В предыдущем сообщении [1] было показано, что диметилцистеин легко алкилируется галоидозамещенными карбоновыми кислотами и ацилируется хлорангидридами кислот. В настоящей работе исследовались реакции ацилирования и алкилирования цистеина и диметилцистеина более сложными производными карбоновых кислот, несущими одновременно галоид и ациламиногруппу, как, например, α-ациламино-β-галоидопропионовые кислоты. Известно лишь очень ограниченное число кислот этого типа, полученных сложными превращениями [2, 3, 4, 5, 6] трудно доступного серина. В настоящем сообщении показано, что α-ациламино-β-галоидопропионовые кислоты получаются присоединением бромистого или хлористого водорода к α-ациламиноакриловым кислотам [7]

$$CH_2 = \underset{\displaystyle NHCOR}{\underset{|}{C}} - COOH \xrightarrow{HX} CH_2X - \underset{\displaystyle NHCOR}{\underset{|}{CH}} - COOH$$

$$X = Cl,\ Br; \qquad R = C_6H_5,\ \ CH_2C_6H_5.$$

При действии раствора HBr в ледяной уксусной кислоте на α-фенацетиламиноакриловую кислоту почти с количественным выходом получается α-фенацетиламино-β-бромпропионовая кислота с т. пл. 163°. При получении α-бензоиламино-β-бромпропионовой кислоты, вследствие неустойчивости самой бензоиламиноакриловой кислоты, встретились значительные трудности. В присутствии следов влаги, как в применяемой уксусной кислоте, так и при недостаточно тщательной сушке бромистого водорода, происходит отщепление бензамидной группы с образованием бромгидрата бензамида и производных пировиноградной кислоты. При тщательном соблюдении всех предосторожностей удается получить α-бензоиламино-β-бромпропионовую кислоту с выходом 66%; т. пл. 136—137°.

При действии хлористого водорода на α-фенацетиламиноакриловую кислоту и α-бензоиламиноакриловую кислоту в диоксане получены соответственно α-фенацетиламино-β-хлорпропионовая кислота с т. пл. 174—175° и α-бензоиламино-β-хлорпропионовая кислота с т. пл. 143—144°. Последняя была ранее получена Фраем [5] при действии HCl на 2-фенил-4-карбоксиоксазолин, в свою очередь полученный действием тионилхлорида на эфир серина.

α-Фенацетиламино-β-бромпропионовая кислота при действии диазометана легко превращалась в метиловый эфир с т. пл. 87—89°. При действии на эту кислоту водного раствора щелочи образуются фенацетиламиноакриловая кислота и ранее неизвестный *о*-фенацетилсерин с т. пл. 153°

$$BrCH_2\underset{\displaystyle NHCOCH_2C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - COOH \xrightarrow{NaOH} \begin{cases} \xrightarrow{2\ моля} CH_2 = \underset{\displaystyle NHCOCH_2C_6H_5}{\underset{|}{C}} - COOH \\ \xrightarrow{1\ моль} \underset{\displaystyle O - COCH_2C_6H_5}{\underset{|}{CH_2}} - CHNH_2 - COOH \end{cases}$$

Образование О-ацильного производного серина является результа-том сложных превращений.

Повидимому, вначале получается неустойчивый оксазолин, образование которого можно объяснить или отщеплением HBr от энольной формы α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислоты или отщеплением HBr с образованием акриловой кислоты и последующим присоединением энольного гидроксила по месту двойной связи. Гидролиз оксазолина в зависимости от условий (pH среды) приводит к N- или О-ацильным производным серина:

$$
\begin{array}{ccc}
CH_2-CH-COOH & & CH_2-CH-COOH \\
\;|\;\;\;\;\;\;\;| & \longrightarrow & |\;\;\;\;\;\;\;\;| \\
Br\;\;\;\;\;\;N & & O\;\;\;\;\;\;\;\;N \\
\;\;\;\;\;\;\;\;// & & \backslash\;\;\;// \\
H\,O-C-R & & C-R \\
 & \nearrow & \searrow \\
CH_2\,Br\,C\,H\,COOH & & CH_2CHNH_2COOH \\
\;\;\;\;\;\;\;\;| & & | \\
\;\;\;\;\;\;\;\;N & & OCOR \\
\;\;\;\;\;\;\;// & \longrightarrow\; CH_2{=}C-COOH & \text{или} \\
HO-C-R & \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| & CH_2OHCH-COOH \\
 & \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;N & | \\
 & \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;// & NHCOR \\
 & \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;HO-C-R &
\end{array}
$$

Нагревание α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислоты с очень разбавленной водной бромистоводородной кислотой приводит к образованию серина с выходом 78%. Этот метод является наиболее удобным из всех известных ранее способов получения серина. В этих же условиях α-бензоиламино-β-бромпропионовая кислота превращалась в *о*-бензоилсерин; серин из нее получался в более жестких условиях (нагревание с 20%-ной соляной кислотой).

При попытке получения хлорангидрида или смешанного ангидрида из α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислоты действием на нее PCl_5, $SOCl_2$, или уксусного ангидрида неизбежно получался 4-метил-2-бензилиденпсевдооксазолон с т. пл. 129—131°

$$
\begin{array}{ccc}
BrCH_2CH-NHCOCH_2C_6H_5 & & CH_3C=N \\
| & \longrightarrow & |\;\;\;\;\;\;\;\;| \\
COOH & & CO\;\;\;C=CHC_6H_5 \\
 & & \backslash\;\;/ \\
 & & O
\end{array}
$$

Этот псевдооксазолон ранее был получен действием уксусного ангидрида на α-фенацетиламиноакриловую кислоту или действием уксусного ангидрида в присутствии пиридина на α-бромфенацетилаланин [8].

$$
\begin{array}{ccc}
CH_2=C-NHCOCH_2C_6H_5 & \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}\searrow & CH_3-C=N \\
| & & |\;\;\;\;\;\;\;\;| \\
COOH & & CO\;\;\;C=CH-C_6H_5 \\
 & & \backslash\;\;/ \\
CH_3CHNHCOCHBrC_6H_5 & \xrightarrow[(CH_3CO)_2O,\ \text{пиридин}]{}\nearrow & O \\
| & & \\
COOH & &
\end{array}
$$

Далее исследовались реакции алкилирования меркаптоаминокислот α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислотой. При взаимодействии последней с цистеином легко получался с выходом 50% лантионин

$$\underset{\text{COOH}}{\overset{CH_2-SH}{CHNH_2}} \xrightarrow{BrCH_2CH(NHCOCH_2C_6H_5)-COOH} \left[\begin{array}{l} CH_2-S-CH_2-CH(NHCOCH_2C_6H_5)-COOH \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ COOH \end{array}\right] \rightarrow$$

$$\xrightarrow{HCl} \begin{array}{l} CH_2-S-CH_2-CH(NH_2)-COOH \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Таким образом было осуществлено S-алкилирование цистеина кислотой, несущей в α-положении к карбоксильной группе остаток, присущий пенициллину «д». Однако осуществление этой же реакции с диметилцистеином привело к неожиданным результатам: вместо ожидаемого S-алкилирования диметилцистеина происходит реакция переацилирования, протекающая, вероятно, через промежуточный нестойкий продукт присоединения «А», который под влиянием кислот претерпевает распад в нескольких направлениях. Из продуктов реакции выделены серин, N-фенацетилдиметилцистеин и 2-бензил-5,5-диметилтиазолидин-4-карбоновая кислота с т. пл. 140—141°

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C-SH \\ | \\ CH-NH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \xrightarrow{BrCH_2CH(NHCOCH_2C_6H_5)-COOH} \left[\begin{array}{l} (CH_3)_2C-S-C(CH_2C_6H_5)(OH)-NHCH(COOH)-CH_2Br \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ COOH \end{array}\right] \rightarrow$$

«А»

$$\rightarrow \left[\begin{array}{l} (CH_3)_2C-S \\ |\qquad\quad \rangle C(CH_2C_6H_5)-NHCH(COOH)-CH_2OH \\ CH-NH \\ | \\ COOH \end{array}\right] \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} (CH_3)_2C-S \\ |\qquad\quad \rangle CCH_2C_6H_5 \\ CHN\!\!=\!\! \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} (CH_3)_2C-SH \\ | \\ CHNHCOCH_2C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} CH_2-CHCOOH \\ |\qquad\ \ | \\ OH\quad NH_2 \end{array}$$

Дальнейшее исследование показало, что диметилцистеин легко ацилируется ангидридами α-ациламинокарбоновых кислот; так, в условиях реакции Шотен — Баумана при действии на диметилцистеин ангидрида фенацетуровой кислоты легко образуется N-фенацетурилдиметилцистеин

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C-SH \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \xrightarrow[NaOH]{(C_6H_5CH_2CONHCH_2CO)_2O} \begin{array}{l} (CH_3)_2C-SH \\ | \\ CHNHCOCH_2NHCOCH_2C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Последний был идентичен с N-фенацетурилдиметилцистеином, полученным Зюсом [9], следующим рядом превращений:

$$\begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad C - S - CH_2C_6H_5 \\ \quad | \\ \quad CHNH_2 \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array} \xrightarrow{ClCH_2COCl} \begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad C - S - CH_2C_6H_5 \\ \quad | \\ \quad CH - NHCOCH_2Cl \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{NH_4ON} \begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad C - SCH_2C_6H_5 \\ \quad | \\ \quad CH - NHCOCH_2NH_2 \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array} \xrightarrow{C_6H_5CH_2COCl}$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad C - S - CH_2C_6H_5 \\ \quad | \\ \quad CH - NHCOCH_2NHCOCH_2C_6H_5 \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array} \xrightarrow[NH_3 \text{ жидк.}]{Na} \begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad C - SH \\ \quad | \\ \quad CH - NHCOCH_2NHCOCH_2C_6H_5 \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array}$$

При действии на N-фенацетурилдиметилцистеин хлоруксусной кислоты получен S-карбоксиметил-N-фенацетурилдиметилцистеин, температура разложения 90°

$$\begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad C - SH \\ \quad | \\ \quad CH - NHCOCH_2NHCOCH_2C_6H_5 \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array} \xrightarrow{ClCH_2COOH} \begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad C - SCH_2COOH \\ \quad | \\ \quad CH - NHCOCH_2NHCOCH_2C_6H_5 \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array}$$

Реакции диметилцистеина с насыщенными оксазолонами привели к новым N-ацилированным производным диметилцистеина. Так, при ацилировании диметилцистеина 2-фенил-4-бензоиламино-4-метил-5-оксазолоном [10] получен N-[α, α-ди(бензоиламино)пропионилдиметилцистеин с т. пл. 203—204°. Ацилирование диметилцистеина 2-бензил-4-фенацетиламино-4-метил-5-оксазолоном [11] привело к образованию N-[α, α-ди(фенацетиламино)-пропионилдиметилцистеина с т. пл. 187—189°

$$\begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad C - SH \\ \quad | \\ \quad CHNH_2 \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array} + \begin{array}{l} \quad CH_3C - N \\ \quad \diagup | \qquad \| \\ NH \; CO \quad C - R \\ | \qquad \diagdown \diagup \\ COR \quad O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad C - SH \qquad CH_3 \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ \quad CH - NHCOC\,(NHCOR)_2 \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array}$$

$R = C_6H_5; \quad CH_2C_6H_5$.

Последний, очевидно, мог бы быть превращен в N-(α-ациламино)акрилоилдиметилцистеин аналогично тому, как из α, α-ди(ациламино)пропионовых кислот получаются α-ациламиноакриловые кислоты; однако ни

нагреванием в ледяной уксусной кислоте, ни нагреванием до температуры плавления, ни кипячением в бензоле в присутствии пировиноградной кислоты осуществить такой отрыв амида пока не удалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α-Фенацетиламино-β-бромпропионовая кислота. 20,5 г (0,1 мол.) α-фенацетиламиноакриловой кислоты вносили в 70 мл ледяной уксусной кислоты, содержащей 18 г бромистого водорода. Через час вся кислота растворялась; раствор оставляли при комнатной температуре до следующего дня. На следующий день раствор выливали в 200 мл ледяной воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до исчезновения кислой реакции на конго и сушили. Получено 25 г (90%) α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислоты с т. пл. 163° (после перекристаллизации из этилацетата). α-Фенацетиламино-β-бромпропионовая кислота хорошо растворима в спирте, ацетоне, диоксане. Плохо растворима в эфире, бензоле, гептане, хлороформе; не растворима в холодной воде. При нагревании с водой отщепляет HBr, то же происходит при действии бикарбоната натрия, раствора азотнокислого серебра или пиридина

Найдено %: C 46,00; H 4,21; N 5,1; Br 28,24
$C_{11}H_{12}O_3NBr$. Вычислено %: C 46,17; H 4,19; N 4,89; Br 27,93

Метиловый эфир α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислоты. 6,5 г α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислоты обрабатывали эфирным раствором диазометана до прекращения обесцвечивания, при этом кислота растворялась и через некоторое время выпадал новый осадок; его отфильтровывали, промывали на фильтре эфиром. Получено 3,4 г метилового эфира α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислоты с т. пл. 87—89°. Из маточника дополнительно выделяли 2,1 г эфира. Общий выход 74,7%. Метиловый эфир α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислоты хорошо растворим в спирте, труднее — в эфире; может быть перекристаллизован из воды при осторожном нагревании

Найдено %: C 48,28; H 4,74; Br 26,00; N 4,98
$C_{12}H_{14}O_3NBr$. Вычислено %: C 48,01; H 4,70; Br 26,66; N 4,67

Кислотный гидролиз α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислоты (получение серина). 50 г α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислоты суспендировали в 300 мл воды, содержащей 1 мл 40%-ной HBr, нагревали с обратным холодильником вначале на водяной бане — до растворения кислоты, а затем 3 часа кипятили. Раствор охлаждали, выпавшую фенилуксусную кислоту отфильтровывали, фильтрат 3 раза экстрагировали эфиром для полного удаления фенилуксусной кислоты. Водный раствор упаривали досуха в вакууме. Остаток растворяли в 60 мл 80%-ного этилового спирта и при охлаждении добавляли концентрированный водный раствор аммиака до появления запаха и оставляли на ночь в холодильнике. На следующий день осадок отфильтровывали, промывали абсолютным спиртом и сушили. Получено 17 г серина с т. пл. 180—190°. После перекристаллизации из воды получено 13,1 г серина с т.пл. 230° (с разложением). Из маточника при добавлении спирта получено еще 1,4 г серина. Общий выход 78,5%.

Найдено %: C 33,51; H 6,59; N 13,47
$C_3H_7O_3N$. Вычислено %: C 34,28; H 6,71; N 13,39

Полученный нами серин был идентифицирован при помощи бумажной хроматографии с серином, полученным другим способом. Полученные из серина хлоргидрат метилового эфира серина и β-хлораланин имели температуры плавления, совпадающие с приведенными для них в литературе [3].

4-Метил-2-бензилиденпсевдооксазолон. 0,8 г α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислоты и 6 мл уксусного ангидрида осторожно нагревали до растворения кислоты, затем в вакууме быстро отгоняли уксусный ангидрид. Остаток несколько раз обрабатывали абсолютным эфиром. Эфирный экстракт фильтровали; эфир удаляли в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из метилового спирта. Получен 4-метил-2-бензилиденпсевдооксазолон в виде светложелтых кристаллов с т. пл. 129—131° [8]. Вещество действует раздражающе на глаза и слизистые оболочки.

S-алкилирование цистеина α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислотой. К раствору 0,12 г (0,001 мол.) цистеина в 2 мл NaOH (0,002 мол.) прибавляли 0,26 г (0,001 мол.) α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислоты. По мере исчезновения щелочной реакции по каплям добавляли 1 мл 1 *N* раствора NaOH и оставляли при комнатной температуре на ночь. На следующий день раствор упаривали досуха в вакууме при 50—60°, к остатку добавляли 4 мл 20%-ной соляной кислоты и кипятили с обратным холодильником 3 часа. Выпавшую фенилуксусную кислоту отфильтровывали. Фильтрат три раза экстрагировали эфиром для удаления остатков фенилуксусной кислоты. Водный раствор упаривали досуха в вакууме. Остаток растворяли в 1 мл воды, добавляли 1 мл насыщенного раствора ацетата натрия. Выпавший осадок отфильтровывали. Получено 0,1 г. (50%) лантионина с т. пл. 240° (с разложением).

Для анализа лантионин очищался переосаждением из солянокислого раствора насыщенным раствором ацетата натрия.

Найдено %: C 33,27; H 5,98; S 14,84
$C_6H_{12}O_4N_2S$. Вычислено %: C 34,60; H 5,8; S 15,40

По свойствам вещество идентично с образцом лантионина, специально приготовленным по способу Шоберля [12].

Реакция диметилцистеина с α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислотой. К 0,6 г (0,004 мол.) диметилцистеина в 8 мл 1 *N* раствора NaOH (0,008 мол.) добавляли 1,15 г (0,004 мол.) α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислоты. По мере исчезновения щелочной реакции добавляли постепенно 2 мл 1 *N* раствора NaOH. Реакционный раствор оставляли на ночь при комнатной температуре. На следующий день еще оставалась слабая реакция на сульфгидрильную группу. Раствор подкисляли 2 *N* HCl до pH 3,5—4; выделившееся масло отделяли. При обработке этого масла 2 *N* HCl часть его переходит в раствор, из которого при добавлении насыщенного раствора бикарбоната натрия до pH 3,5—4 получили 5,5-диметил-2-бензил-4-тиазолидинкарбоновую кислоту с т. пл. 141—143°

Найдено %: C 62,44; H 6,16; S 12,56; N 5,5
$C_{13}H_{15}O_2NS$. Вычислено %: C 62,62; H 6,06; S 12,86; N 5,62

Не растворившийся в соляной кислоте остаток перекристаллизовывали из воды. Получен N-фенацетилдиметилцистеин с т. пл. 129—130°. Смешанная проба с N-фенацетилдиметилцистеином депрессии температуры плавления не дала.

Раствор после отделения масла упаривали в вакууме досуха, остаток растворяли в абсолютном спирте. К спиртовому раствору добавляли аммиак до запаха и оставляли на ночь в рефрижераторе. Выпавший осадок после перекристаллизации из воды имеет т. пл. 220° (с разложением), дает положительную реакцию с нингидрином на α-аминокислоту, не содержит серы, имеет сладкий вкус. Смешанная проба с серином депрессии температуры плавления не дает.

α-Бензоиламино-β-бромпропионовая кислота. В суспензию 2 г (0,01 мол.) бензоиламиноакриловой кислоты в 4 мл ледяной уксусной кислоты, предварительно перегнанной над P_2O_5, пропускали сухой бромистый во-

дород (сушили над P_2O_5). Через 10 мин. вся кислота переходила в раствор; по окончании поглощения HBr (1 час) раствор выливали в 12 мл ледяной воды. Выпавший вначале маслянистый осадок затвердевал, его отфильтровывали, промывали холодной водой до исчезновения кислой реакции на конго. Получено 1,9 г (66%) α-бензоиламино-β-бромпропионовой кислоты с т. пл. 136—137° с разложением (после перекристаллизации из этилацетата). Кислота хорошо растворима в спирте, ацетоне; из эфира перекристаллизовывается. Точную навеску кислоты кипятили 20 мин. с 0,1 N раствором NaOH. Раствор подкисляли азотной кислотой и титровали по методу Фольгарда

Найдено %: Br 29,2
$C_{10}H_{10}O_3NBr$. Вычислено %: Br 29,4

С диазометаном α-бензоиламино-β-бромпропионовая кислота дает метиловый эфир с т. пл. 116—117°; в литературе для этого эфира указана т. пл. 115—117° [6].

о-Бензоилсерин. 2,7 г α-бензоиламино-β-бромпропионовой кислоты, 15 мл воды и 2—3 капли 40%-ной HBr нагревали с обратным холодильником на водяной бане до растворения кислоты, а затем кипятили 2 часа. Раствор упаривали в вакууме до $^1/_5$ объема и экстрагировали эфиром. К водному раствору прибавляли концентрированный раствор аммиака до запаха и оставляли на 4 часа в рефрижераторе. Выпавший мелкокристаллический осадок отфильтровывали. Получен 1 г *о*-бензоилсерина с т. пл. 150°. Температура плавления *о*-бензоилсерина, полученного Фраем [5] гидролизом 2-фенил-4-карбоксиоксазолина, 150°. *о*-Бензоилсерин дает положительную реакцию с нингидрином на α-аминокислоту. Из маточника дополнительно выделяли 0,5 г *о*-бензоилсерина. Общий выход 75%

Найдено %: C 57,07; H 4,99
$C_{10}H_{11}O_4N$. Вычислено %: C 57,41; H 5,30

Для получения серина α-бензоиламино-β-бромпропионовую кислоту следует кипятить 2 часа с 20%-ной HCl.

α-Бензоиламино-β-хлорпропионовая кислота*. 5 г α-бензоиламиноакриловой кислоты растворяли в 25 мл сухого диоксана и пропускали сухой HCl в течение часа. Затем диоксан удаляли в вакууме, к остатку добавляли 10 мл ледяной воды. Осадок отфильтровывали, промывали ледяной водой до исчезновения кислой реакции на конго и сушили. Получено 3,3 г α-бензоиламино-β-хлорпропионовой кислоты с т.пл. 143—144° (после промывания теплым бензолом и хлороформом). Фрай [6] для α-бензоиламино-β-хлорпропионовой кислоты указывает т. пл. 145—147°.

Найдено %: C 53,41; H 4,52; Cl 14,26
$C_{10}H_{10}O_3NCl$. Вычислено %: C 52,76; H 4,43; Cl 15,58

α-Фенацетиламино-β-хлорпропиновая кислота*. Таким же способом из α-фенацетиламиноакриловой кислоты была получена α-фенацетиламино-β-хлорпропионовая кислота с т. пл. 174—175° (из этилацетата).

Найдено %: C 54,43; H 5,15; Cl 14,73
$C_{11}H_{12}O_3NCl$. Вычислено %: C 54,66; H 5,01; Cl 14,67

Ангидрид фенацетуровой кислоты. 10 г фенацетуровой кислоты и 30 мл уксусного ангидрида нагревали 5—10 мин. при 60° в вакууме при 40 мм;

---

* α-Бензоиламино-β-хлорпропионовая и α-фенацетиламино-β-хлорпропионовая кислоты получены совместно с А. И. Гусевой.

вся кислота растворяется. Температуру снижали до 30—40° и отгоняли уксусный ангидрид в вакууме до начала кристаллизации. Кристаллы отфильтровывали, промывали эфиром, раствором $NaHCO_3$ и водой, сушили в эксикаторе над P_2O_5. Получено 6 г (64,5%) ангидрида фенацетуровой кислоты с т. пл. 115—117°. Струков получил ангидрид фенацетуровой кислоты с т. пл. 108—109° [13].

N-фенацетурилдиметилцистеин. К 0,73 г. (0,005 мол.) диметилцистеина в 5 мл воды, содержащей 0,4 г (0,01 мол.) NaOH, при 10° прибавляли 1,84 г (0,005 мол.) фенацетурового ангидрида и встряхивали до растворения ангидрида (5—10 мин.). Раствор подкисляли 2 *N* HCl до кислой реакции на конго; осадок, состоящий из смеси *N*-фенацетурилдиметилцистеина и фенацетуровой кислоты, многократно перекристаллизовывали из горячей воды (температура воды не выше 70°). Получено 0,8 г (50%) *N*-фенацетурилдиметилцистеина с т. пл. 142—144°

Найдено %: C 55,63; H 6,19; S 9,95
$C_{15}H_{20}O_4N_2S$. Вычислено %: C 55,53; H 6,21; S 9,88

N-фенацетурил-S-карбоксиметилендиметилцистеин. К 0,65 г (0,002 мол.) *N*-фенацетурилдиметилцистеина в 2 мл 2 *N* NaOH при 0° прибавляли 0,4 г (0,004 мол.) хлоруксусной кислоты и 2 *N* NaOH до щелочной реакции на фенолфталеин. Через 1 час реакция на SH-группу исчезла. Раствор охлаждали льдом и подкисляли концентрированной HCl до кислой реакции на конго. Выпавшее масло при растирании с эфиром твердело. Очищенный переосаждением из спиртового раствора эфиром *N*-фенацетурил-S-карбоксиметилендиметилцистеин плавится при 90—100 (с разложением)

Найдено %: C 53,65; H 5,97; N 7,66
$C_{17}H_{22}O_6N_2S$. Вычислено %: C 53,38; H 5,80; N 7,32

2-Фенил-4-метил-4-бензоиламино-5-оксазолон. Получали по способу Николетта [9] действием уксусного ангидрида на α,α-дибензоиламинопропионовую кислоту. Перекристаллизованный из бензола, он плавится при 193°.

Метиловый эфир α,α-дибензоиламинопропионовой кислоты. При действии метилового спирта, содержащего следы HCl, на 2-фенил-4-метил-4-бензоиламино-5-оксазолон образуется метиловый эфир α,α-дибензоиламинопропионовой кислоты с т. пл. 167—168°. Смешанная проба с эфиром, полученным диазометанированием α,α-дибензоиламинопропионовой кислоты, депрессии температуры плавления не дает.

Хлоргидрат-2-фенил-4-метил-4-бензоиламино-5-оксазолона. 1,5 г α,α-дибензоиламинопропионовой кислоты обливали 3 г свежеперегнанного тионилхлорида. Через 30 мин. вся кислота растворялась и образовывался новый кристаллический осадок. Реакционную массу нагревали с обратным холодильником на водяной бане до прекращения выделения пузырьков газа. Избыток тионилхлорида удаляли в вакууме. Остаток промывали абсолютным эфиром и отфильтровывали. Получено 1,4 г хлоргидрата 2-фенил-4-метил-4-бензоиламино-5-оксазолона с т. пл. 160° (с разложением). Точная навеска хлоргидрата оксазолона взбалтывалась с водой, подкислялась азотной кислотой и обычным титрованием, по Фольгарду, определялся ионный хлор.

Найдено %: Cl 10,60
$C_{17}H_{15}O_3N_2Cl$. Вычислено %: Cl 10,72

При кипячении хлоргидрата оксазолона с 2 мол. 0,1*N* NaOH и последующем подкислении раствора выделялась исходная α,α-дибензоиламинопропионовая кислота.

N-[α,α-ди(бензоиламино)]пропионилдиметилцистеин. К 0,5 г (0,0033 мол.) диметилцистеина, растворенным в 13 мл (0,0066 мол.) 0,5 *N* NaOH, добавляли 1 г (0,0033 мол.) 2-фенил-4-метил-4-бензоиламино-5-оксазолона. Реакционную массу выдерживали 3 часа при 50°, при этом почти весь оксазолон переходил в раствор; раствор фильтровали, подкисляли 1 *N* HCl до кислой реакции на конго. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Получено 0,75 г (50%) N-[α,α-ди(бензоиламино)]пропионилдиметилцистеина с т. пл. 203—204°. Вещество очищали переосаждением из спиртового раствора водой.

Найдено %: C 59,30; H 5,54; S 6,86
$C_{22}H_{25}O_5N_3S$. Вычислено %: C 59,57; H 5,68; S 7,23

N-[α,α-ди(дибензоиламино)]пропионилдиметилцистеин хорошо растворим в этиловом, метиловом и бутиловом спиртах, в хлороформе, этилацетате, диоксане; не растворим в воде и эфире.

2-Бензил-4-метил-4-фенацетиламино-5-оксазолон (оксазолон α, α-дифенацетиламинопропионовой кислоты). 3,4 г (0,1 мол.) α, α-дифенацетиламинопропионовой кислоты и 12 мл уксусного ангидрида нагревали на водяной бане до полного растворения кислоты (2 часа), затем охлаждали до комнатной температуры; при этом почти вся реакционная масса закристаллизовывалась. Осадок отфильтровывали, промывали раствором $NaHCO_3$, водой и сушили. Получено 2,3 г (70%) оксазолона с т. пл. 169—170° из абсолютного этилацетата

Найдено %: C 71,21; H 5,76
$C_{19}H_{18}O_3N_2$. Вычислено %: C 70,79; H 5,95

N-[α,α-ди-(фенацетиламино)]пропионилдиметилцистеин. К 0,3 г (0,002 мол.) диметилцистеина в 4 мл (0,004 мол.) 1 *N* NaOH добавляли 0,65 г (0,002 мол.) 2-бензил-4-метил-4-фенацетиламино-5-оксазолона и выдерживали при 50° до полного растворения оксазолона (0,5 час.) Раствор фильтровали и подкисляли 1 *N* HCl до кислой реакции на конго. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Получено 0,37 г (40%). N-[α,α-ди(фенацетиламино)]-пропионилдиметилцистеина с т. пл. 187—189° (после трех перекристаллизаций из 50%-ного спирта).

Найдено %: C 61,25; H 6,68; S 6,58
$C_{24}H_{29}O_5N_3S$. Вычислено %: C 61,12; H 6,20; S 6,80

ВЫВОДЫ

1. Присоединением бромистого и хлористого водорода, к α-ациламиноакриловым кислотам получены α-ациламино-β-галоидозамещенные кислоты. Гидролизом α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислоты получен с почти количественным выходом серин.

2. Показано, что диметилцистеин в обычных условиях легко ацилируется оксазолонами и ангидридами ациламинокарбоновых кислот с образованием N-ацилированных производных, как то: N-фенацетурилдиметилцистеина, N-[α, α-ди(бензоиламино)пропионилдиметилцистеина и др.

3. Реакция диметилцистеина с α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислотой в водной среде сопровождается межмолекулярным переацилированием с образованием N-фенацетилдиметилцистеина и 2-бензил-5,5-диметилтиазолидин-4-карбоновой кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнунянц, М. Г. Линькова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 1, 62.
2. E. Rotstein, J. Chem. Soc. 1949, 1968.
3. E. P. Pointer, J. Am. Chem. Soc., 69, 229 (1947)
4. M. Bergmann, K. Grafe, Z. physiol. Chem. 187, 196 (1930).
5. E. Fry, J. org. Chem. 14, 887 (1949).
6. E. Fry, J. org. Chem. 15, 438 (1950).
7. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 2, сообщ, 5.
8. Химия пенициллина, Prinzeton, 1949 г, 794, 798.
9. O. Süs, Ann. 561, 31 (1948).
10. B. Nicolet, J. Am. Chem. Soc. 57, 1073, (1935).
11. M. Brenner, K. Rüfenacht, Helv. 36, 1832 (1953).
12. A. Schoberl, A. Wagner, Ber. 80, 379 (1947).
13. И. Т. Струков, ЖОХ 33, 438 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 3

И. Л. КНУНЯНЦ и В. Я. ПИЛЬСКАЯ

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ МЫШЬЯКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Среди многочисленных методов образования мышьякорганических соединений наибольшее значение имеют те, которые приводят к получению алкил-(арил)мышьяковых кислот. К этим методам прежде всего относятся: метод Мейера [1] и метод Барта [2]. Метод Мейера оказался удобным для препаративного получения разнообразных алкилмышьяковых кислот. Однако некоторые алкилмышьяковые кислоты по методу Мейера получаются с чрезвычайно низкими выходами: так, выход н. бутил- и изоамилмышьяковой кислоты достигал лишь 5—10% [3].

Исход реакции Мейера зависит от реакционной способности галоидного алкила. В то время как хлористый бензил, бромистый алкил и этиленхлоргидрин реагируют с арсенитом с большой скоростью, бромистый этил или особенно бромистый изопропил, феноксипропилбромид и этиленбромид реагируют с арсенитом натрия очень медленно, и соответствующие арсеновые кислоты практически не образуются [3]. β-Фенилэтилбромид не реагирует с арсенитом натрия ни при обычных условиях, ни при 180° в присутствии меди [4], а ω-бромстирол с арсенитом натрия образуют стириларсиновую кислоту с очень незначительным выходом.

Галоидные арилы, как известно, реагируют с арсенитами щелочных металлов лишь в особых случаях. То же касается галоидных производных тиофена и фурана [5]. Вторичные галоидные алкилы плохо реагируют с мышьяковым ангидридом, а третичные не реагируют вовсе [6].

Таким образом, реакция Мейера, несмотря на простоту и доступность исходных материалов, имеет ряд ограничений, сужающих возможности ее применения.

Настоящее исследование посвящено разработке метода получения мышьякорганических соединений, который в ряде случаев может оказаться удобным для получения трудно доступных соединений. Метод состоит в получении алкил- и арил-β-хлорвиниларсинов и дальнейшем отщеплении β-хлорвинильной группы. Возможность такого расщепления основана на способности соединений мышьяка с β-хлорвинильными группами расщепляться под влиянием щелочей. К таким соединениям относятся прежде всего β-хлорвинилдихлорарсин и ди-(β-хлорвинил)хлорарсин.

Как известно, стереоизомерные β-хлорвинилдихлорарсины различно относятся к действию щелочей. В то время как трансизомер при обработке 15%-ным раствором щелочи на холоду количественно выделяет ацетилен, цис-β-хлорвинилдихлорарсин при аналогичной обработке превращается лишь в натриевую соль β-хлорвинилмышьяковистой кислоты, которая в присутствии щелочи при 40—80° выделяет хлористый винил [7]. β-Хлорвинилдихлорарсин и ди-(β-хлорвинил)хлорарсин, являясь галоидангидридами с весьма подвижными атомами хлора, легко вступают в реакцию с магнийорганическими соединениями, в результате чего образуются алкил-(арил)-ди(β-хлорвинил)арсины и ди-(алкил) (арил)-β-хлорвиниларсины [8, 9]. В образующихся третичных β-хлорвинилалкил(арил)-

арсинах должны сохраняться характерные свойства β-хлорвинильных соединений. Поскольку в техническом β-хлорвинилдихлорарсине транс-конфигурация составляет ~ 90% [7], то и в третичных β-хлорвинилалкил(арил)арсинах, полученных из люизита, также должна преобладать транс-конфигурация β-хлорвинильных групп с ее характерными свойствами выделять ацетилен под влиянием щелочных реагентов.

Сущность разработанного метода заключается в том, что взаимодействием алкилмагнийгалогенида с ди-(β-хлорвинил)хлорарсином или β-хлорвинилдихлорарсином вначале получают третичные арсины

$$RMgX + ClAs(CH = CHCl)_2 \rightarrow RAs(CH = CHCl)_2 + MgXCl$$

или

$$2RMgX + Cl_2AsCH = CHCl \rightarrow R_2AsCH = CHCl + 2MgXCl$$

Полученный третичный β-хлорвиниларсин разлагают водными или спиртовыми растворами щелочей

$$RAs(CH = CHCl)_2 + 2NaOH \rightarrow RAsO + 2C_2H_2 + 2NaCl + H_2O$$

или

$$2R_2AsCH = CHCl + 2NaOH \rightarrow [R_2As]_2O + 2C_2H_2 + 2NaCl + H_2O.$$

Этот метод был проверен на иодистом метиле, бромистом этиле, бромистом пропиле, изопропилбромиде, н. бромистом бутиле, н. иодистом бутиле, изоамилбромиде, бромбензоле, *p*-бромтолуоле, бромистом циклогексиле, ω-бромстироле.

В результате взаимодействия перечисленных выше галоидных алкилов с магнием в среде сухого эфира были получены соответствующие алкилмагнийгалогениды, которые вовлекались в реакцию с ди-(β-хлорвинил)хлорарсином, причем был получен ряд ди-(β-хлорвинил)алкил(арил)арсинов.

Таблица 1

Галоидный алкил (арил)	Третичный арсин	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	Выход в % от теорет.
CH_3J	$CH_3As(CH{=}CHCl)_2$	142 (10)	
C_2H_5Br	$C_2H_5As(CH{=}CHCl)_2$	100 (6)	
n-C_3H_7B	n-$C_3H_7As(CH{=}CHCl)_2$*	112 (4)	89,4
i-C_3H_7Br	i-$C_3H_7As(CH{=}CHCl)_2$*	115 (10)	79,8
n-C_4H_9Br	n-$C_4H_9As(CH{=}CHCl)_2$*	106 (8)	89,3
i-$C_5H_{11}Br$	i-$C_5H_{11}As(CH{=}CHCl)_2$*	126 (3)	87,5
C_6H_5Br	$C_6H_5As(CH{=}CHCl)_2$	170 (5)	
p-$CH_3C_6H_4Br$	p-$CH_3C_6H_4As(CH{=}CHCl)_2$*	165 (3)	78,3
цикло-$C_6H_{11}Br$	цикло-$C_6H_{11}As(CH{=}CHCl)_2$*	148 (10)	73,3
ω-$C_6H_5CH{=}CHBr$	ω-$C_6H_5CH{=}CHAs(CH{=}CHCl)_2$*	125 (3)	44

* Звездочкой отмечены ранее не описанные соединения.

В результате взаимодействия алкилмагнийгалогенидов с β-хлорвинилдихлорарсином выделены следующие третичные арсины (см. табл. 2).

Реакция образования третичных арсинов протекает с высокими выходами. Следует отметить, что при разложении третичных β-хлорвинилалкил(арил)арсинов не наблюдалось 100%-ного выделения ацетилена. Отщепление ацетилена в количестве ~ 90% к теории свидетельствует о наличии в третичных арсинах ~ 90% соединений с транс-конфигурацией β-хлорвинильных групп. Превращение арсиноксидов, образующихся в

Таблица 2

Галоидный алкил (арил)	Третичный арсин	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	Выход в % от теорет.
CH_3J	$(CH_3)_3As—CH=CHCl$*	42 (13)	51
C_2H_5Br	$(C_2H_5)_2AsCH=CHCl$*	66 (7)	69,6
i-C_3H_7Br	$(i\text{-}C_3H_7)_2As—CH=CHCl$*	90 (6)	47
n-C_4H_9Br	$(n\text{-}C_4H_9)_2As—CH=CHCl$*	110 (3)	67
i-$C_5H_{11}Br$	$(i\text{-}C_5H_{11})_2As—CH=CHCl$*	123 (3)	66,5
C_6H_5Br	$(C_6H_5)_2As—CH=CHCl$*	176 (3)	57
n-$CH_3C_6H_4Br$	$(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2As—CH=CHCl$*	197 (3)	59,5

* Звездочкой отмечены ранее не описанные соединения.

результате щелочного разложения β-хлорвинилалкиларсинов, в галоидарсины не представляет затруднений.

В табл. 3 приводятся выходы соответствующих галоидарсинов по методу Мейера, методу расщепления алкилдигидрофенарсазина соляной кислотой (метод Зейде) [10] и предлагаемому новому методу.

Таблица 3

Галоидарсин	Выход в % от теорет.		
	по методу Мейера	по методу расщепления 10-алкил-5,10-дигидрофенарсазина галоидоводорода	по предлагаемому методу
CH_3AsCl_2	78*	67	64,4
$C_2H_5AsCl_2$	77*	65	57,2
n-$C_3H_7AsCl_2$	65*	64	74,1
i-$C_3H_7AsCl_2$	0	67	58,1
n-$C_4H_9AsCl_2$	10*	52	84,9
i-$C_5H_{11}AsCl_2$	5—10*	51	74,6
$C_6H_5AsCl_2$	—		79,4
p-$CH_3C_6H_4AsCl_2$	—		92,2
ω-$C_6H_5CH=CHAsCl_2$	0		41,8
$(CH_3)_2AsCl$		—	59,2
$(C_6H_5)_2AsCl$		—	52,8
$(i\text{-}C_5H_{11})_2AsCl$	0	—	44,4

* В этой графе указывается выход мышьяковых кислот, а не галоидарсинов.

Анализ данных табл. 3 показывает, что предлагаемый метод имеет преимущества перед методом Мейера в отношении получения изопропилдихлорарсина, н. бутилдихлорарсина, изоамилдихлорарсина, ω-стирилдихлорарсина и ди-(изоамил)хлорарсина. Перед методом Зейде [10] предлагаемый метод имеет препаративные преимущества и, кроме того, дает возможность получения и вторичных арсиноксидов.

Механизм разложения β-хлорвинильных металлоорганических соединений щелочами до сих пор не имеет однозначного толкования [11, 12]. Более вероятной является схема разложения, основанная на том, что вначале β-хлорвинилалкиларсины отщепляют HCl с образованием этинилалкиларсинов; последние должны разлагаться водой или соляной кислотой до ацетилена и соответствующего галоидарсина (или арсиноксида)

$$\begin{matrix} Cl—C—H \\ \| \\ H—C—AsR_2 \end{matrix} \xrightarrow{NaOH} NaCl + \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CAsR_2 \end{matrix} \xrightarrow[H_2O]{HCl} \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + RAsCl_2$$

Надо полагать, что расщепление и транс-β-хлорвинилдихлорарсина(α-люизита) протекают по аналогичной схеме:

$$\begin{matrix} Cl-C-H \\ \| \\ H-C-AsCl_2 \end{matrix} \xrightarrow{NaOH} NaCl + \begin{matrix} CH \\ \||| \\ CAs\langle^{ONa}_{ONa} \end{matrix} \xrightarrow[H_2O]{NaOH} \begin{matrix} CH \\ \||| \\ CH \end{matrix} + As(ONa)_3$$

Косвенным подтверждением образования этинилалкиларсинов могут служить проведенные опыты по разложению этилатом натрия или аминами вышеуказанных третичных арсинов при комнатной температуре. В качестве объекта исследования были использованы диэтил-β-хлорвиниларсин и дибутил-β-хлорвиниларсин. Так, при действии пиперидина на дибутил-β-хлорвиниларсин при комнатной температуре за 4 часа выделилось 20% от теорет. хлоргидрата пиперидина и 24,9% хлористого натрия при разложении диэтил-β-хлорвиниларсина спиртовой щелочью; за то же время в обоих случаях ацетилена выделяется только 1%. Несоответствие между количеством выделенного хлоргидрата пиперидина или хлористого натрия и количеством выделившегося ацетилена может рассматриваться как свидетельство образования этинилалкиларсинов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление исходных продуктов. Для получения третичных алкил(арил)арсинов типа $RAs(CH{=}CHCl)_2$ использовался соответствующий алкилмагнийгалогенид и свежеперегнанный ди-(β-хлорвинил)хлорарсин с т. кип. 101—102° (3 мм); d_4^{20} 1,7018; n_D^{20} 1,6088. Для приготовления третичных арсинов типа $R_2AsCH{=}CHCl$ применялся свежеперегнанный β-хлорвинилдихлорарсин с т. кип. 71—72° (3 мм); d_4^{20} 1,8879; n_D^{20} 1,6108.

1. Получение н.пропил-ди-(β-хлорвинил)арсина. К реактиву Гриньяра, полученному из 8 г стружек магния и 43 г иодистого пропила в 100 мл сухого эфира, приливали по каплям, при энергичном перемешивании и охлаждении льдом раствор 47 г ди-(β-хлорвинил)хлорарсина в 250 мл сухого эфира. По окончании приливания реакционную смесь нагревали на водяной бане в течение 1 часа. После охлаждения реакционную смесь осторожно выливали в ледяную воду, предварительно прибавив туда соляной кислоты. Эфирный слой отделяли, троекратно промывали ледяной водой, а из водного слоя продукт экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки соединяли вместе и сушили сульфатом натрия. После отгонки эфира оставшееся масло перегоняли в вакууме. Получена бесцветная, прозрачная жидкость с т. кип. 112° (4 мм); d_4^{20} 1,4174; n_D^{20} 1,5522; выход 43 г, или 89% от теорет.

Найдено %: Cl 29,33; As 30,84
$C_7H_{11}Cl_2As$. Вычислено %: Cl 29,43; As 31,11

2. Превращение н.пропил-ди-(-хлорвинил)арсина в н.пропилдихлорарсин. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, который соединен с газометром, помещали 13 г порошка сухого едкого кали и 100 мл этилового спирта. Из капельной воронки постепенно приливали 24 г н.пропил-ди-(β-хлорвинил)арсина [т. кип. 112° (4 мм)]. По окончании выделения ацетилена (3,5 л, или 78% рассчитанного) из реакционной смеси отгоняли спирт, а из сухого остатка получали н.пропилдихлорарсин. Для этого к сухому остатку осторожно приливали избыток соляной кислоты и кипятили с обратным холодильником в токе хлористого водорода в течение 1 часа. Выделившееся масло экстрагировали хлороформом. Хлороформенный раствор сушили сульфатом натрия; хлороформ отгоняли, а оставшееся масло перегоняли в вакууме.

В результате перегонки получено 14 г бесцветной, прозрачной жидкости с резким, неприятным запахом с т. кип. 90—93° (46—52 мм): d_{20}^{20} 1,5123; n_D^{20} 1,5358; выход 74,1% от теорет.

3. **Изопропил-ди-(β-хлорвинил)арсин.** Получен в условиях опыта № 1; 8 г магния, 49,7 г изопропилбромида, 100 мл эфира и 58 г ди-(β-хлорвинил)хлорарсина в 200 мл эфира; т. кип. 115° (10 мм); выход 80% от теорет.

Найдено %: Cl 29,39; As 30,89
$C_7H_{11}Cl_2As$. Вычислено %: Cl 29,43; As 31,11

4. **Изопропилдихлорарсин из изопропил-ди-(β-хлорвинил)арсина.** Получен в условиях опыта № 2; 15 г едкого кали, 100 мл этилового спирта, 24 г изопропил-ди-(β-хлорвинил)арсина кипятили с соляной кислотой 1 час. Температура кипения полученного соединения 64—66° (12—13 мм); d_4^{20} 1,5722; n_D^{20} 1,5289; выход 58% от теорет.

5. **н. Бутил-ди-(β-хлорвинил)арсин.** Условия опыта № 1; 17 г магния, 126 г н.бутилиодида, 100 мл эфира и 116,7 г ди-(β-хлорвинил)хлорарсина в 250 мл эфира. н.Бутил-ди-(β-хлорвинил)арсин имел т. кип. 105—106° (8 мм); d_4^{20} 1,3660; n_D^{20} 1,5488; выход 89,3%.

Найдено %: Cl 27,77; 27,61
$C_8H_{13}Cl_2As$. Вычислено %: Cl 27,81

6. **н.Бутилдихлорарсин.** 12,8 г н.бутил-ди-(β-хлорвинил)арсина обычным образом разлагали спиртовой щелочью. Собрано 2 л ацетилена, что составляет 92% от теорет. После отгонки спирта к сухому остатку приливали избыток соляной кислоты и кипятили на сетке с обратным холодильником в токе HCl в течение 1 часа. Выделившееся масло экстрагировали хлороформом. После отгонки хлороформа масло перегоняли в вакууме. Собрано 8,6 г бесцветной жидкости с т. кип. 58—60° (5 мм); n_D^{20} 1,5238; выход 89,9% от теорет. 0,5 г полученного бутилдихлорарсина окисляли перекисью водорода. Получены белые кристаллы н.бутилмышьяковой кислоты с т. пл. 158—159°; выход 0,4 г, или 89,2% от теорет.

7. **Изоамил-ди-(β-хлорвинил)арсин.** Получен в условиях опыта № 1; 12 г магния, 76 г изоамилбромида в 100 мл сухого эфира и 58 г ди-(β-хлорвинил)-хлорарсина в 200 мл эфира. Изоамил-ди-(β-хлорвинил)арсин — бесцветная, прозрачная жидкость с т. кип. 125—126° (3 мм): d_4^{20} 1,2859; n_D^{20} 1,5390; выход 87,5%.

Найдено %: Cl 26,36; As 27,94
$C_9H_{15}ClAs$. Вычислено %: Cl 26,39; As 27,88

8. **Изоамилдихлорарсин из изоамил-ди-(β-хлорвинил)арсина.** К 14 г порошка едкого кали в 100 мл этилового спирта приливали по каплям 26 г изоамил-ди-(β-хлорвинил)арсина. Реакционную смесь нагревали на водяной бане. Выделяющийся газ собирали в газометре. Всего выделилось 4,2 л газа, что составляет 94% от рассчитанного. Из 50 мл собранного газа поглотилось реактивом Илловая 44 мл, что соответствует содержанию ацетилена в газах — 88%. Из реакционной смеси отгоняли спирт, к сухому остатку осторожно приливали избыток соляной кислоты и нагревали с обратным холодильником в токе хлористого водорода в течение 1 часа. Выделившееся масло отфильтровывали от осадка и экстрагировали хлороформом. Хлороформенный раствор сушили хлористым кальцием. После отгонки хлороформа продукт реакции перегоняли в вакууме. Получено:

Фр. I, т. кип. 91—92° (8 мм); 16,2 г
Фр. II, т. кип. 100—130° (8 мм); 2,9 г (не прореагировавший β-люизит)

Фракция I представляет собой бесцветную, прозрачную жидкость со своеобразным запахом; d_4^{20} 1,3863; n_D^{20} 1,5170; выход составляет 74,6% от теорет. Из 1 г полученного изоамилдихлорарсина окислением азотной кислотой приготовлено 0,5 г изоамилмышьяковой кислоты — чешуйчатые кристаллы, которые плавятся при 194°.

9. *p*-Толил-ди-(β-хлорвинил)арсин. Получен в условиях опыта № 1; 9,6 г магния, 42,7 г *p*-бромтолуола, 150 мл эфира и 49,6 г ди-(β-хлорвинил)хлорарсина в 200 мл сухого эфира. *p*-Толил-ди-(β-хлорвинил)арсин — прозрачная, бесцветная жидкость с т. кип. 165—167° (3 мм); d_4^{20} 1,3676; n_D^{20} 1,5990; выход 78,3%.

Найдено %: Cl 24,97; As 25,71
$C_{11}H_{11}Cl_2As$. Вычислено %: Cl 24,55; As 25,95

10. *p*-Толилдихлорарсин из *p*-толил-ди-(β-хлорвинил)арсина. 20 г *p*-толил-ди-(β-хлорвинил)арсина разлагали при нагревании спиртовым раствором едкого кали, при этом выделилось 2,8 л газа, или 90% от рассчитанного. Затем из реакционной колбы отгоняли спирт, а к сухому остатку осторожно добавляли избыток соляной кислоты и кипятили с обратным холодильником в токе хлористого водорода. Выделившееся масло экстрагировали хлороформом. Хлороформенный экстракт сушили хлористым кальцием. После отгонки хлороформа остаются слегка желтоватые кристаллы весом 15,1 г, что составляет 92,7% от теорет. Температура плавления сырых кристаллов 36—37°; после перекристаллизации из спирта т. пл. 42—43°. 1 г полученного *p*-толилдихлорарсина окисляли перекисью водорода; получено 0,9 г *p*-толилмышьяковой кислоты, что составляет 98,7% от теорет.; т. пл. 206,5—207,5°.

11. ω-Стирил-ди-(β-хлорвинил)арсин. Из 6 г стружек магния и 45,6 г ω-бромстирола [т. кип. 119—122° (35 мм)] в 100 мл сухого эфира обычным образом получали реактив Гриньяра. Затем при энергичном перемешивании и охлаждении приливали по каплям раствор 38,9 г ди-(β-хлорвинил)хлорарсина в 200 мл сухого эфира. По окончании прибавления β-люизита реакционную смесь нагревали и оставляли стоять на ночь и снова нагревали 8 час., после чего осторожно выливали в стакан с ледяной водой, куда добавляли немного соляной кислоты. Эфирный слой трехкратно промывали холодной водой, а из водного слоя продукт экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки сливали вместе и сушили хлористым кальцием. После отгонки эфира продукт реакции перегоняли в вакууме. Получена бесцветная, прозрачная жидкость с т. кип. 125—135° (3 мм); d_4^{20} 1,4183; выход 22 г, что составляет 44% от теорет.

Найдено %: Cl 23,84; As 24,85
$C_{12}H_{11}Cl_2As$. Вычислено %: Cl 23,67; As 24,91

12. ω-Стирилдихлорарсин. 20 г ω-стирил-ди-(β-хлорвинил)арсина обычным образом разлагали спиртовой щелочью. В результате этого разложения выделилось 2,9 л ацетилена (90% от теорет.). Из реакционной смеси отгоняли спирт, а к сухому остатку приливали избыток соляной кислоты и кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа. Выделившееся масло экстрагировали хлороформом. Хлороформенный экстракт сушили хлористым кальцием. Хлороформ отгоняли, а оставшееся масло перегоняли в вакууме. В результате перегонки выделены:

Фр. I, т. кип. 50—100° (5 мм); 2,4 г
Фр. II, т. кип. 108—110° (5 мм); 6,5 г; выход 41,8 от теорет.
Остаток 0,4 г

Найдено %: Cl 36,45; As 38,44
$C_8H_7Cl_2As$. Вычислено %: Cl 36,56; As 38,65

Аналогичным путем получены перечисленные в таблице: циклогексилдихлорарсин, метилдихлорарсин, этилдихлорарсин.

13. Разложение фенил-ди-(β-хлорвинил)арсина [9] щелочью. К 8,7 г фенил-ди-(β-хлорвинил)арсина [т. кип. 170—178° (5 мм)] приливали по каплям 30 мл 30%-ного водного раствора едкого натра. Реакционную смесь нагревали до прекращения выделения ацетилена. Всего выделилось 1,3 л, что составляет 91,5% от рассчитанного. Из 50 мл выделенного газа поглотилось реактивом Иллосвая 42,5 мл, что соответствует содержанию ацетилена в 85%.

14. Фенилдихлорарсин. По окончании выделения ацетилена к реакционной смеси приливали 100 мл концентрированной соляной кислоты и нагревали с обратным холодильником в течение 6 час. Выделившееся темнокоричневое масло экстрагировали эфиром. После отгонки эфира масло перегоняли в вакууме. Получено 5,6 г бесцветной жидкости с т. кип. 100—102° (2 мм); d_4^{13} 1,6410; n_D^{13} 1,6292; выход составляет 79,4% от теорет.

Из 1 г фенилдихлорарсина окислением перекисью водорода получено 0,65 г чистой фенилмышьяковой кислоты, что составляет 71,7% от теорет.; т. пл. 157,5° (из воды). Смешанная проба с фенилмышьяковой кислотой депрессии не дала.

15. Диметил-β-хлорвиниларсин. Получен в условиях опыта № 1; 12 г магния, 61 г иодистого метила, 100 мл сухого эфира и 52 г β-хлорвинилдихлорарсина в 250 мл эфира. Бесцветная, прозрачная жидкость с характерным запахом третичных арсинов с т. кип. 42° (13 мм); d_4^{20} 1,3923; выход 51% от теорет.

Найдено %: Cl 21,10; As 44,61
C_4H_8ClAs. Вычислено %: Cl 21,31; As 45,03

16. Разложение диметил-β-хлорвиниларсина щелочью. К 11,2 г тонко измельченного едкого кали в 100 мл этилового спирта приливали по каплям 20,6 г диметил-β-хлорвиниларсина и нагревали с обратным холодильником на водяной бане. Выделившийся газ собирали в газометре над насыщенным раствором поваренной соли. Всего выделилось 2,8 л газа, что составляет 99,2% от рассчитанного. Жидкость отфильтровывали от выпавшего осадка хлористого калия, осадок промывали спиртом. Спирт отгоняли в вакууме, а оставшуюся маслянистую жидкость, неприятного запаха, перегоняли при 118—120° в токе углекислоты. Всего получено 12 г, что составляет 59,2% от теорет.; d_4^{15} 1,4603.

Найдено %: As 65,82
$C_4H_{12}As_2O$, Вычислено %: As 66,35

Из 50 мл собранного в газометре газа поглощено реактивом Иллосвая 44,2 мл, что соответствует 88,4% содержания ацетилена. Аналогичной методикой получали диэтилхлорарсин, диизопропилхлорарсин, дибутилхлорарсин, диизоамилхлорарсин.

17. Дифенил-β-хлорвиниларсин. Получен в условиях опыта № 1; 12 г магния, 80 г бромбензола, 150 мл сухого эфира, 51 г β-хлорвинилдихлорарсина в 200 мл эфира. Дифенил-β-хлорвиниларсин — бесцветная, прозрачная жидкость со своеобразным запахом третичных арсинов с т. кип. 176—178° (3 мм), d_4^{20} 1,3394; n_D^{20} 1,6280; выход 57% от теорет.

Найдено %: Cl 12,03; As 25,55
$C_{14}H_{12}ClAs$, Вычислено %: Cl 12,21; As 25,81

18. Дифенилхлорарсин. 20,5 г дифенил-β-хлорвиниларсина разлагали при нагревании спиртовой щелочью. При этом выделилось 84,2% рассчи-

анного количества ацетилена. Затем из реакционной смеси отгоняли пирт, а к сухому остатку осторожно приливали избыток соляной кисоты и кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа в токе хлоистого водорода. Выделившееся масло экстрагировали хлороформом и суили сульфатом натрия. Хлороформ отгоняли, а оставшийся продукт ерегоняли в вакууме. Получено:

Фр. I, т. кип. 100—176° (3 мм); 1,2 г
Фр. II. т. кип. 177—178° (3 мм); 11,7 г

Выход основной фракции II составляет 62,8% от теорет. Фракция II редставляет собой бесцветную, прозрачную жидкость; d_{40}^{40} 1,3522; n_D^{40} 1,6428, которая быстро закристаллизовалась. После перекристаллиации из спирта т. пл. 37,8—38,3°. Смешанная проба с дифенилхлорарином депрессии не дала.

Из 1 г полученного дифенилхлорарсина окислением перекисью водоода приготовлено 0,8 г дифенилмышьяковой кислоты. Выход составляет 3% от теорет.; т. пл. 173—174°. Смешанная проба с дифенилмышьякоой кислотой депрессии не дала. Аналогичным путем получен ди *p*-тоилхлорарсин.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод получения первичных и вторичных алкил (арил)-алоидарсинов, заключающийся в расщеплении β-хлорвинилалкил(арил)-рсинов щелочами и последующей обработке образующихся арсинокситов соляной кислотой. Метод является общим и дает возможность полуения разнообразных галоидарсинов, в том числе и тех, которые не огут быть получены реакцией Мейера. В частности, показана возможость получения изопропилдихлорарсина, н.бутилдихлорарсина, изоамилихлорарсина, ω-стирилдихлорарсина и др. с удовлетворительными выодами.

2. При разложении β-хлорвинилалкиларсинов щелочами, повидимому, роисходит образование этинилалкил-(арил)арсинов, которые далее реагиуют с водой с образованием ацетилена и алкиларсиноксидов.

Поступило
20.V.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Meyer, Ber. 16, 1440 (1883).
2. H. Burt, Ann. 423, 174 (1920).
3. W. M. Dehn, Am. Chem. J. 35, 48 (1906).
4. E. E. Turner, F. W. Bury, J. Chem. Soc. 1926, 1207, 1443.
5. W. W. Beck, C. S. Hamilton, J. Am. Chem. Soc. 60, 620 (1938).
6. C. K. Banks, J. F. Morgan, J. Am. Chem. Soc. 69, 927 (1947).
7. C. H. Hewett, J. Chem. Soc., 1948, 1203.
8. W. L. Lewis, H. W. Stiegler, J. Am. Chem. Soc. 47, 546 (1925).
9. Nirenda Nath, Das Gupta, C. 1936, II, 3089.
10. О. А. Зейде, И. С. Горский, ЖРХО 61, 1566 (1929).
11. В. В. Некрасов, А. С. Некрасов, ЖРХО 61, 71 (1929).
12. Р.Х Фрейдлина, Э. И. Брайнина, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР. ОХН 1945, № 6, 647.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 3

И. Н. НАЗАРОВ, Г. П. КУГАТОВА

СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ВЕЩЕСТВ

СООБЩЕНИЕ 29. КОНДЕНСАЦИЯ ИЗОПРЕНА С 1-МЕТИЛ-Δ^1-ЦИКЛОГЕКСЕН-6-ОНОМ. СИНТЕЗ ЦИС-1-ВИНИЛ-6,9-ДИМЕТИЛГЕКСАГИДРОНАФТАЛИНА

Различные бициклические диены с ангулярной метильной группой были с успехом использованы в нашей лаборатории при конденсации с α, β-непредельными циклическими кетонами для синтеза разнообразных полициклических соединений со скелетом циклопентанофенантрена и хризена [1]. Одновременно были сделаны интересные наблюдения относительно пространственного строения образующихся при этом стереоизомерных тетрациклических кетонов. Однако для детального изучения стереохимии подобных соединений более удобными модельными примерами могли послужить аддукты, полученные при конденсации бициклических диенов с такими простейшими диенофилами, как мезаконовый эфир и цитраконовый ангидрид, подобно тому как это исследовано на примере 1-винил-Δ^1-циклогексена [2]. Исходя из этого, необходимо было разработать метод получения наиболее легко доступного бициклического диена, чему и посвящено настоящее сообщение.

В качестве исходного бициклического кетона, содержащего ангулярную метильную группу, был использован цис-6,9-диметил-Δ^6-окталон-1 (II), легко получаемый при конденсации изопрена с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном (I) [3]. Серией опытов в различных условиях (температура, время реакции, соотношение компонентов) было найдено, что конденсация изопрена с метилциклогексеном (I) лучше всего идет при большом избытке последнего и нагревании в течение 45—50 мин. при 260—270° в атмосфере азота. В этих условиях выход аддукта (II) (т. кип. 92—93,5° при 2,5 мм; n_D^{20} 1,5015) составляет ~64%, считая на вошедший в реакцию метилциклогексенон. В этих же условиях с выходом до 60% получается цис-6,7,9-триметил-Δ^6-окталон-1 (III) при конденсации 2,3-диметилбутадиена с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном (I).

Как было установлено на многочисленных примерах, различные двузамещенные диены, такие как изопрен [4], 2-фенилбутадиен [5] и

2-метоксибутадиен [6] при диеновом синтезе с несимметричными диенофилами дают смесь аддуктов пара- и метастроения с резким преобладанием первого. В большинстве этих случаев количество метаизомеров не превышает 10—15%, благодаря чему отделение их от основного продукта парастроения часто сильно затруднено.

Для доказательства строения полученного нами окталона (II) последний путем реакции с магнийиодметилом был превращен в 1,6,9-триметил-Δ^6-окталол-1(V), который легко дегидратируется при нагревании с бисульфатом калия в соответствующий 1,6,9-триметил-$\Delta^{1,6}$-гексалин (VI). Этот последний при дегидрировании с 5%-ным палладием на угле (36 час. при 350—360°) с хорошим выходом дает 1,6-диметилнафталин (VII), идентифицированный в виде пикрата с т. пл. 113—114°. Эти данные показывают, что полученный нами аддукт представляет собой преимущественно цис-6,9-диметил-Δ^6-окталон-1 (II). Гидрирование диметилокталона (II) с Pd-катализатором дает цис-6,9-диметилдекалон-1 (VIII)

(II) —CH_3MgJ→ (V) —$KHSO_4$→ (VI); (II) —H_2,Pd→ (VIII); (VI) —Pd/C, 306°→ (VII)

Более подробное исследование, проведенное в нашей лаборатории, показало, что аддукт изопрена с 1-метил-Δ^1-циклогексеноном (I) содержит также до 10% примеси изомерного цис-7,9-диметил-Δ^6-окталона (IV).

Однако это обстоятельство не имеет существенного значения для последующих превращений, так как при этом легко удается выделять индивидуальные продукты, отвечающие основному окталону (II).

Для получения бициклического диена из окталона (II) была использована подробно изученная в нашей лаборатории реакция конденсации циклических кетонов с ацетиленом в жидком аммиаке с последующим частичным гидрированием и дегидратацией винилового спирта [6]. При конденсации цис-6,9-диметил-Δ^6-окталона (II) с ацетиленидом натрия в жидком аммиаке с выходом до 90% получается 1-этинил-6,9-диметил-Δ^6-окталол-1(IX)

(II) —$CH\equiv CNa$, жидк. NH_3→ (IX) —$2H_2$(Pt)→ (X); (IX) —H_2(Pd)→ (XI) —$KHSO_4$→ (XII)

Исчерпывающее гидрирование ацетиленового спирта (IX) с Pt-катализатором дает 1-этил-6, 9-диметилдекалол-1 (X), а при селективном гидрировании с Pd-катализатором с хорошим выходом получен 1-винил-6,9-диметил-Δ^6-окталол-1 (XI). Дегидратация этого винилового спирта (XI) с бисульфатом калия с выходом до 70% дает чистый цис-1-винил-6,9-диметил-$\Delta^{1,6}$-гексалин (XII).

(XIII) (XIV)

Полученный триен (XII) легко конденсируется с малеиновым ангидридом и эфиром фумаровой кислоты, давая соответствующие аддукты (XIII) и (XIV) в виде жидких смесей стереоизомеров, исследованию которых мы надеемся посвятить специальное сообщение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цис-6,9-диметил-Δ^6-окталон-1 (II). Смесь 180 г 1-метил-Δ^1-циклогексенона (I) с т. кип. 55—55,5° (7 мм); n_D^{20} 1,4850 [3] и 45 г свежеперегнанного изопрена в металлической ампуле в атмосфере азота нагревают при 270—280° в течение 45—50 мин. Избыток метилциклогексенона отогнан в вакууме (145 г) и продукт конденсации (73 г), полученный объединением четырех аналогичных опытов, перегнан в вакууме с елочным дефлегматором. Получено:

Фр. I, т. кип. 54—74° (1 мм); n_D^{20} 1,4870; 12 г
Фр. II, т. кип. 74—82° (1 мм); n_D^{20} 1,4890; 7,5 г
Фр. III, т. кип. 82—84° (1 мм); n_D^{20} 1,5015; 52 г

Фракция III после повторной перегонки дает 50 г цис-6,9-диметил-Δ^6-окталона (II) с т. кип. 92—93,5° (2,5 мм); n_D^{20} 1,5015; d_4^{20} 0,9840; вычислено *MR* 52,76; найдено *MR* 53,10.

Найдено %: C 80,79; 81,01; H 10,20; 10,20
$C_{12}H_{18}O$. Вычислено %: C 80,89; H 10,11

Полученный обычным путем из окталона (II) семикарбазон имеет после кристаллизации из метанола постоянную т. пл. 219—220° (с разложением)

Найдено %: N 17,85
$C_{13}H_{21}ON_3$. Вычислено %: N 17,86

Этот окталон (II), содержащий (как было впоследствии установлено) ~10% метаизомера (IV), употреблялся в дальнейшем для всех описанных ниже превращений.

Цис-6,7,9-триметил-Δ^6-окталон-1 (III). Смесь 12 г 2,3-диметилбутадиена [7] и 30 г 1-метил-Δ^1-циклогексенона (I) нагревают в металлической ампуле в атмосфере азота при 250—255° в течение 35—40 мин. После отгонки избытка метилциклогексенона остаток от трех аналогичных конденсаций перегнан в вакууме. Получено:

Фр. I, т. кип. 80—105° (2,5 мм); n_D^{20} 1,5001; 4,5 г
Фр. II, т. кип. 105—107° (2,5 мм); n_D^{20} 1,5090; 13,4 г

Фракция II после повторной перегонки дает 12,2 г чистого цис-6,7,9-триметил-Δ^6-окталона (III) с т. кип. 106—107,5° (2,5 мм); n_D^{20} 1,5090.

Найдено %: C 81,34; 81,48; H 10,52; 10,44
$C_{13}H_{20}O$. Вычислено %: C 81,20; H 10,40

Семикарбазон, полученный обычным путем, после кристаллизации из н.бутанола имеет т. пл. 240—241° (с разложением).

Найдено %: N 17,3; 17,15
$C_{14}H_{23}ON_3$. Вычислено %: N 17,0

Гидрирование цис-6,9-диметил-Δ^6-окталона-1 (II). 4 г цис-6,9-диметил-Δ^6-окталона (II) в растворе 200 мл абсолютного эфира гидрируют с 0,3 г Pd-катализатора на углекислом кальции (5% Pd). За 6 час. поглотилось 571 мл водорода (при 738 мм, 21°), что соответствует гидрированию одной двойной связи. Катализатор отфильтрован, растворитель отогнан и остаток перегнан в вакууме. Получено 3,4 г вещества с т. кип. 83—85° (2,5 мм); n_D^{20} 1,4860. После повторной перегонки получено 3 г цис-6,9-диметил-1-декалона (VIII) с т. кип. 82—83° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4855; d_4^{20} 0,9660; найдено *MR* 53,42; вычислено *MR* 53, 23.

Найдено %: C 80,10; 80,28; H 11,38; 11,06
$C_{12}H_{20}O$. Вычислено %: C 80,0 H 11,11

Семикарбазон, полученный обычным путем, имеет т. пл. 207—208° (из 50%-ного метанола)

Найдено %: N 17,43; 17,90
$C_{13}H_{23}ON_3$. Вычислено %: N 17,71

1,6,9-Триметил-Δ^6-окталол-1 (V). В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, приготовлен раствор магнийиодметила из 4,8 г иодистого метила и 0,7 г магния в 25 мл абсолютного эфира. При размешивании и температуре не выше +10° медленно прибавлен раствор 4 г цис-6,9-диметил-Δ^6-окталона (II) в 10 мл абсолютного эфира, после чего смесь нагревают на водяной бане при 40° в течение 4 час. Продукт реакции обработан при охлаждении и перемешивании 10 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1); эфирный слой отделен, промыт раствором гипосульфита натрия и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток дважды разогнан в вакууме и при этом выделено 3 г чистого 1,6,9-триметил-Δ^6-окталола (V) с т. кип. 88—89° (1 мм); n_D^{20} 1,5051; d_4^{20} 0,9783; найдено *MR* 59,23; вычислено *MR* 58,90.

Найдено %: C 80,28; 80,36; H 11,19; 11,12
$C_{13}H_{22}O$. Вычислено %: C 80,41; H 11,30

Дегидратация 1,6,9-триметил-Δ^6-окталола (V). Смесь 3 г триметилокталола (V) и 1,5 г безводного бисульфата калия нагревают в колбе Клайзена при 150—160° в течение 1 часа. В колбу прибавлено небольшое количество воды до растворения бисульфата калия; продукт дегидратации экстрагирован эфиром и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира жидкий остаток перегнан в вакууме. Получено 1,5 г продукта дегидратации с т. кип. 86—90°(10 мм), который после повторной перегонки над натрием дает 1,2 г 1,6,9-триметил-$\Delta^{1,6}$-декалина (VI) с т. кип. 86—88° (10 мм); n_D^{20} 1,4580; d_4^{20} 0,9390. Без дальнейшей очистки углеводород употреблен для дегидрирования.

Дегидрирование 1,6,9-триметил-$\Delta^{1,6}$-декалина (VI). Смесь 1,2 г триметилдекалина (VI), 1 г 5%-ного палладия на угле и 5 мл криоскопического бензола нагревают в металлической ампуле при 350—360° в те-

чение 36 час. Катализатор отфильтрован и промыт эфиром. После отгонки растворителей остаток перегнан в вакууме и получено 0,6 г 1,6-диметилнафталина (VII) с т. кип. 105—107° (10 мм); n_D^{20} 1,5690. Полученный из него обычным методом пикрат после кристаллизации из этанола имеет т. пл. 113—114° и не дает депрессии с заведомым образцом пикрата 1,6-диметилнафталина [8].

1-Этинил-6,9-диметил-Δ^6-окталол-1 (IX). В двухлитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, трубкой для ввода газа и капельной воронкой, помещают 600 мл жидкого аммиака и при температуре —70° медленно прибавляют 19 г металлического натрия. Смесь перемешивают в течение 30 мин. и после растворения натрия пропускают сухой ацетилен со скоростью 25—30 л/час в течение 2 час. Не прекращая подачи ацетилена в полученный раствор ацетиленида натрия, при перемешивании, медленно (за 1,5 часа) прибавляют раствор 50 г цис-6,9-диметил-Δ^6-окталона (II) в 100 мл абсолютного эфира, после чего перемешивают еще 1 час и оставляют на ночь. Температура реакционной смеси в течение всего времени реакции и ночью поддерживается при —70°. На другой день большая часть жидкого аммиака отогнана и при температуре —30° прибавлено 250 мл эфира, 45 г хлористого аммония (небольшими порциями) и 270 мл воды. Эфирный слой отделен, водный слой экстрагирован трижды по 200 мл эфира, объединенный эфирный экстракт дважды промыт 1%-ным раствором соляной кислоты и высушен сульфатом магния. Эфир отогнан, и остаток перегнан в вакууме. После двух последовательных перегонок выделено 49,5 г (87% от теорет.) ацетиленового спирта (IX) с т. кип. 94—95° (1,5 мм); n_D^{20} 1,5210.

Найдено %: C 81,99; 81,91; H 9,89; 10,03
$C_{14}H_{20}O$. Вычислено %: C 82,25; H 9,86

1-Этил-6,9-диметилдекалол-1 (X). 2 г ацетиленового спирта (IX) в растворе 10 мл этанола гидрируют с окисью платины. За 3 часа поглотилось 660 мл водорода (738 мм и 21°), что соответствует гидрированию трех двойных связей. После отгонки растворителя продукт гидрирования перегнан дважды в вакууме и выделено 1,6 г 1-этил-6,9-диметил-1-декалола (X) с т. кип. 103—104° (2 мм); n_D^{20} 1,5030.

Найдено %: C 79,78; 79,68; H 11,84; 11,98
$C_{14}H_{26}O$. Вычислено %: C 79,98; H 12,20

1-Винил-6,9-диметил-Δ^5-окталол-1 (XI). 20 г 1-этинил-6,9-диметил-Δ^6-окталола (X) с т. кип. 103—104° (2 мм), n_D^{20} 1,5030; в растворе 250 мл этанола гидрируют над Pd-катализатором на углекислом кальции (5% Pd). За 2 часа поглотилось 2,3 л водорода (21° и 736 мм), что соответствует одной двойной связи, после чего гидрирование прервано. Катализатор отфильтрован, растворитель отогнан, и продукт гидрирования перегнан в вакууме. Получено:

Фр. I, т. кип. 104—107° (3 мм); n_D^{20} 1,5160; 3,6 г
Фр. II, т. кип. 107—108° (3 мм); n_D^{20} 1,5185; 15,2 г

Фракция II после повторной перегонки дает 14,2 г (72% от теорет.) чистого винилового спирта (XI) с т. кип. 107—107,5° (3 мм); n_D^{20} 1,5180.

Найдено %: C 81,25; 81,13; H 10,86; 10,62
$C_{14}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 81,42; H 10,62

1-Винил-6,9-диметил-$\Delta^{1,6}$-гексалин (XII). Смесь 15 г винилового спирта (XI) с т. кип. 107—107,5° (3 мм); n_D^{20} 1,5180; 1,2 г безводного бисульфата

калия и 0,1 г пирогаллола нагревают в колбе Клайзена в токе азота при 130—135° и давлении 70 мм в течение 25 мин. После отгонки воды продукт дегидратации перегнан в вакууме и получено 12,4 г сырого триена (XII) с т. кип. 111—114° (7 мм); n_D^{20} 1,5155, который повторно подвергнут дегидратации путем перегонки над 0,5 г безводного бисульфата калия. Для окончательной очистки полученный продукт перегнан над металлическим натрием и при этом получено 9,1 г чистого 1-винил-6,9-диметил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (XII) с т. кип. 109—110° (8 мм); n_D^{20} 1,5160. Выход ~70%.

Найдено %: C 88,85; 88,99; H 10,90; 10,86
$C_{14}H_{20}$. Вычислено %: C 89,30; H 10,70

Конденсация 1-винил-6,9-диметил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (XII) с малеиновым ангидридом. Смесь 4 г триена (XII) с т. кип. 109—110° (8 мм); n_D^{20} 1,5160 и 1,6 г свежеперегнанного малеинового ангидрида в присутствии небольшого количества пирогаллола нагревают в стеклянной ампуле при 100° в течение 3 час. Не вошедшие в реакцию триен и малеиновый ангидрид отогнаны в вакууме, а оставшееся желтое вязкое масло перегнано в глубоком вакууме. Получено:

Фр. I, т. кип. 125—185° (0,025 мм); 1,2 г
Фр. II, т. кип. 195—200° (0,025 мм); 3,6 г

Из фракции II после повторной перегонки получено 3 г густой светложелтой жидкости с т. кип. 197—200° (0,025 мм), по анализу отвечающей составу аддукта (XIII)

Найдено %: C 75,95; 76,0 H 7,92; 8,09
$C_{18}H_{21}O_3$. Вычислено %: C 75,76; H 7,80

Аддукт (XIII) не кристаллизуется при обработке растворителями и после омыления не дает кристаллического вещества.

Конденсация 1-винил-6,9-диметил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (XII) с метиловым эфиром фумаровой кислоты. Раствор 7 г триена (XII) и 5,3 г эфира фумаровой кислоты в 25 мл бензола нагревают в металлической ампуле при 200—210° в течение 4 час. После отгонки растворителя выделившиеся кристаллы эфира фумаровой кислоты отфильтрованы, а фильтрат, представляющий собой вязкое масло, перегнан в вакууме. Получено 4,1 г продукта конденсации с т. кип. 148—150° (0,02 мм), отвечающего по анализу составу аддукта (XIV)

Найдено %: C 72,31; 72,38; H 8,45; 8,55
$C_{20}H_{28}O_4$. Вычислено %: C 72,27; H 8,47

После омыления 20%-ным раствором едкого кали выделить индивидуальных кристаллических продуктов не удалось.

ВЫВОДЫ

1. Изучена конденсация изопрена с 1-метил-Δ^1-циклогексеноном (I) и показано, что основным продуктом этой реакции является параизомер, т. е. цис-6,9-диметил-Δ^6-окталон-1 (II), строение которого доказано превращением в 1,6-диметилнафталин (VII).

2. Конденсацией окталона (II) с ацетиленидом натрия в жидком аммиаке получен с выходом в 90% ацетиленовый спирт (IX), при селективном гидрировании которого получен виниловый спирт (XI). Дегидратацией последнего с общим выходом на всех стадиях свыше 50% получен цис-1-винил-6,9-диметил-$\Delta^{1,6}$-гексалин (XII).

3. Цис-триен (XII) с хорошим выходом конденсируется с малеиновым ангидридом и эфиром фумаровой кислоты, давая смесь стереоизомерных аддуктов (XIII) и (XIV).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Г. Н. Верхолетова, И. В. Торгов, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 5, 920, 929; И. Н. Назаров, Л. И. Шмонина, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 6, 1074.
2. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 1, 78, 89.
3. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, И. В. Торгов, С. Н. Ананченко, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 5, 889.
4. K. Alder, W. Vogt, Ann. 564, 109 (1949); L. Miller, D. Mann, J. Am. Chem. Soc. 72, 1484 (1950); J. Meek, R. Merrow, S. Cristol, J. Am. Chem. Soc. 74, 2667 (1952); И. Н. Назаров и сотр., ЖОХ 25, 88 (1955).
5. J. Meek, R. Merrow, D. Ramey, J. Am. Chem. Soc. 73, 5563 (1952).
6. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, И. И. Зарецкая, Г. П. Верхолетова и др., Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 1, 78.
7. Синтезы органических препаратов, т. 3, ИЛ, М., 1952, стр. 187.
8. И. Хельброн, Г. М. Бэнбери, Словарь органических соединений, т. 3, ИЛ, М., 1949, стр. 492.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 3

И. Н. НАЗАРОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ, Г. П. КУГАТОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 8. КОНДЕНСАЦИЯ ЦИС-1-ВИНИЛ-6,9-ДИМЕТИЛ-$\Delta^{1,6}$-ГЕКСАЛИНА С ЦИТРАКОНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Диеновые конденсации 1-винил-Δ^1-циклогексена с цитраконовым ангидридом [1] и диметиловым эфиром мезаконовой кислоты [2] дали возможность изучить некоторые стереохимические превращения бициклических ортодикарбоновых кислот и сделать интересные выводы о зависимости их реакционной способности от пространственного строения. С целью дальнейшего изучения стереохимии циклических соединений нами была исследована реакция коденсации цис-1-винил-6,9-диметил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (I) [3] с цитраконовым ангидридом. При нагревании смеси этих компонентов (70—80% избытка диена) при 100° в течение 10 час. образуется с выходом до 30% смесь четырех кристаллических стереоизомерных ангидридов [(II) a, b, c, d,] которые удалось разделить путем сложной дробной кристаллизации.

Эти изомерные ангидриды выделены в соотношении 16 : 16 : 2 : 1 и при омылении их 5%-ным раствором едкого натра получены соответствующие индивидуальные кристаллические стереоизомерные цис-кислоты [(III) a, b, c, d].

Соотношение образующихся при диеновом синтезе кристаллических изомеров несколько изменяется в зависимости от температуры, и при 20° (10 дней) изомера (IIc) получается чрезвычайно мало. При проведении реакции при комнатной температуре (1 день) с последующим нагреванием (100°, 10 час.) количество изомеров (II c) и (II d) заметно увеличивается, однако во всех случаях изомеры (IIa) и (IIb) являются главными продуктами конденсации.

CH₃, CH₃ (I) + CH — CO, C — CO, CH₃, O → II (a, b, c, d) →

$\xrightarrow{5\%\ NaOH}$ III (a, b, c, d) (COOH, COOH, CH₃, CH₃, CH₃) $\xrightarrow[350^\circ]{Pd/C}$ (IV) (CH₃, CH₃)

Циклическая структура полученных изомерных дикарбоновых кисло [(III) a, b, c, d] была доказана их дегидрированием с 5%-ным палла дием на угле при 340—350°. При этом из всех четырех изомеров бы получен только 1,7-диметилфенантрен (IV), охарактеризованный в вид пикрата и стифната. Эти данные показывают, что выделенные при описанном синтезе все четыре изомерных ангидрида (II) имеют одинаковый фенантреновый скелет и отличаются между собой лишь пространственным строением. Образование этих ангидридов происходит в результате орто-присоединения. Попытки доказать в продуктах диенового синтеза наличие аддуктов параприсоединения не увенчались успехом.

В соответствии с методом получения (двукратный диеновый синтез) для ангидридов (II) при наличии пяти центров асимметрии возможны следующие четыре пространственные конфигурации цис-цис-ряда:

(IIa) т. пл. 123° (IIb) т. пл. 106°

(IIc) т. пл. 136° (IId) т. пл. 156°

Сравнительно мягкие условия конденсации (до 100°) позволяют считать, что все четыре выделенных изомерных ангидрида обладают нормальным положением двойной связи (при C_9—C_{11})*, а два изомера, образующиеся в резко преобладающем количестве (IIa) и (IIb), в соответствии с молекулярными моделями имеют пространственное строение, отвечающее типу эндоприсоединения. Эти предположения были полностью подтверждены при изучении химических превращений полученных изомеров, и таким образом была доказана их пространственная конфигурация.

При гидрировании цис-ангидрида (IIa) в бензоле или уксусной кислоте над Pt-катализатором поглощается только 1 моль водорода с образованием индивидуального ангидрида (V), дающего при омылении соответствующую кислоту (VI). Эта же кислота образуется и при гидрировании цис-кислоты (IIIa), полученной омылением ангидрида (IIa). Действие эфирного раствора диазометана на цис-кислоту (IIIa) дает соответствующий диэфир (VII) с т. пл. 95°, при гидрировании которого над Pt-катализатором также поглощается только 1 моль водорода и образуется индивидуальный диэфир (VIII) с т. пл. 85°. Диэфир (VII) в соответствии с его цис-строением при изомеризации метилатом натрия дает с хорошим выходом транс-кислоту (IX), которая при действии диазометана дает трансдиэфир (X), а при гидрировании над Pt-катализатором, поглощает 1 моль водорода с образованием индивидуальной транс-кислоты (XI)

* По нумерации стероидных соединений.

Характерной особенностью соединений (IIa), (IIIa), (VII) и (IX) является их избирательное гидрирование, при котором затрагивается лишь одна двойная связь с образованием во всех случаях индивидуальных продуктов. Как было показано ранее [4], в полициклических соединениях двойная связь при C_9—C_{11} гидрируется значительно труднее, чем двойная связь в кольце *A*. На этом основании можно считать, что и в нашем случае гидрируется только двойная связь, расположенная в кольце *A*, причем, благодаря цис-конфигурации колец *A* и *B*, присоединение водорода происходит с неэкранированной стороны (противоположной от заместителей при C_5—C_{10}) и приводит к цис-конфигурации метильной группы при C_3. Как будет показано ниже, такое же пространственно избирательное гидрирование двойной связи в кольце *A* наблюдается и во всех других подобных соединениях, описанных в настоящем сообщении. Положение остающейся двойной связи в продуктах гидрирования было доказано последующей лактонизацией и изомеризацией.

При нагревании цис-кислоты (VI) со смесью уксусной кислоты и сухого хлористого водорода образуется цис-лактокислота (XII) с т. пл. 220°, которая по титрованию содержит одну свободную карбоксильную группу и при действии диазометана дает цис-лактоэфир (XIII). В сооответствии с данными, полученными ранее для бициклических дикарбоновых кислот

[5], такая лактонизация возможна только при наличии двойной связи в кольце *C*. Лактокислота (XII) имеет строение δ-лактона, так как ее эфир (XIII) при продолжительном кипячении с метилатом натрия не изомеризуется, а с хорошим выходом омыляется в исходную цис-лактокислоту (XII).

Положение двойной связи в кислоте VI при C_9—C_{11} было доказано тем, что отвечающий ей цис-диэфир (VIII) в условиях перемещения двойной связи (действие смеси ледяной уксусной кислоты, уксусного ангидрида и сухого хлористого водорода) легко дает новый цис-диэфир (XIV) с т. пл. 97—98°, содержащий двойную связь между циклами и идентичный с полученным из изомерного цис-диэфира (XXV) (см. ниже).

Для изомерного цис-ангидрида (IIb) нами также были изучены некоторые его химические превращения. При омылении ангидрида (IIb) 5%-ным едким натром образуется соответствующая цис-кислота (III b), при гидрировании которой над Pt-катализатором в уксусной кислоте поглощается 1 моль водорода и с одновременным отщеплением воды образуется ангидрид (XV). Омыление его дает чистую цис-кислоту (XVI), отличную от изомерной цис-кислоты (VI).

В отличие от цис-кислот (IIIa) и (VI) изомерные кислоты (IIIb) и (XVI) обладают чрезвычайно сильно выраженной склонностью к лакто-

низации. Уже при обработке цис-кислоты (IIIb) чистым эфирным раствором диазометана в качестве главного продукта реакции образуется не диэфир (как для изомерной цис-кислоты III а), а кристаллический цис-лактоэфир (XVII). Омыление его дает соответствующую цис-лактокислоту (XVIII), гидрирование которой с поглощением одного моля водорода приводит к предельной лактокислоте (XIX), легко образующейся также при действии раствора хлористого водорода в ледяной уксусной кислоте на цис-кислоту (XVI). При действии диазометана на кислоту (XVI) главным продуктом реакции также является не сооответствующий диэфир, а предельный цис-лактоэфир (XX), полученный также при гидрировании цис-лактоэфира (XVII). При омылении цис-лактоэфира (XX) образуется с хорошим выходом предельная цис-лактокислота (XIX).

Только в небольшом количестве при действии диазометана на цис-кислоту (IIIb) был выделен соответствующий цис-диэфир (XXI), при гидрировании которого с Pt-катализатором с поглощением 1 моля водорода образуется цис-диэфир (XXII). Этот последний в условиях перемещения двойной связи (действие смеси уксусного ангидрида, ледяной уксусной кислоты и хлористого водорода) дает новый диэфир (XXIII) с т. пл. 34—35°, содержащий двойную связь между циклами и отличный от цис-диэфира (XIV), полученного тем же путем из изомерного цис-диэфира (VIII).

Тот факт, что в изомерных диэфирах (VIII) и (XXII) перемещение двойной связи в положение между циклами, происходящее с уничтожением одного и того же центра асимметрии при C_8, приводит к различным продуктам, указывает, что исходные изомерные цис-ангидриды (IIa) и (IIb) не являются эпимерами по C_8, а отличаются между собой конфигурацией колец *A—B* и *C—D* по отношению друг к другу и имеют, следовательно, различное расположение ангулярной метильной группы при C_{10}. В соответствии с этим более склонной к лактонизации должна быть кислота (IIIb) с транс-расположением метильной группы при C_{10} и карбоксила при C_{13}, тогда как для кислоты (IIIa) с цис-расположением этих групп экранирующее влияние метильной группы при C_{10} должно затруднять такую лактонизацию. Последующее изучение некоторых химических превращений третьей изомерной цис-кислоты (IIIc) позволило окончательно доказать пространственное строение цис-кислот (IIIa) и (IIIc) как эпимеров по C_8.

Цис-кислота (IIIc) при гидрировании над Pt-катализатором присоединяет также только 1 моль водорода с образованием индивидуальной цис-кислоты (XXIV), легко дающей с диазометаном соответствующий жидкий цис-диэфир (XXV).

Образование этого цис-диэфира не сопровождается лактонизацией, и в условиях перемещения двойной связи он легко дает описанный выше цис-диэфир (XIV) с т. пл. 97—98°, полученный при перемещении двойной связи в изомерном цис-диэфире (VIII).

(IIIc) $\xrightarrow{H_2(Pt)}$ (XXIV) т. пл. 212° $\xrightarrow{CH_2N_2}$ (XXV) жидкий $\xrightarrow[(CH_3CO)_2O]{CH_3COOH + HCl}$ (XIV) т. пл. 97–98°

Эти факты указывают, что изомерные цис-кислоты (IIIa) и (IIIc) отличаются друг от друга лишь расположением водорода при C_8, причем цис-расположение метильной группы при C_{10}, водорода при C_8 и карбоксила при C_{13} в кислоте (IIIc) делает ее более устойчивой к лактонизации по сравнению с изомерной цис-кислотой (IIIb). Вследствие малой доступности четвертой изомерной цис-кислоты (IIId) она не подвергалась дальнейшему исследованию. Однако по условиям образования нет оснований предполагать ее отличие от трех других изомерных кислот по положению двойной связи, и она должна являться эпимером кислоты (IIIb), отличающейся от последней лишь расположением водорода при C_8.

Описанная диеновая конденсация винилгексалина (I) с цитраконовым ангидридом в отношении структурной и пространственной направленности протекает аналогично ранее исследованным в нашей лаборатории конденсациям бициклических диенов с α,β-непредельными кетонами [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация 1-винил-6,9-диметил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (I) с цитраконовым ангидридом

1. Смесь 15,2 г 1-винил-6,9-диметил-$\Delta^{1,6}$-гексалина [т. кип. 109—110,5° (8 мм); n_D^{20} 1,5160] [3], 5,3 г цитраконового ангидрида (n_D^{20} 1,4710) и 0,2 г пирогаллола нагревают в атмосфере азота в запаянной стеклянной ампуле при 100° в течение 10 час. Жидкий продукт реакции растворен в равном объеме петролейного эфира и из раствора после стояния в течение ночи при комнатной температуре выделено 2,7 г кристаллов с т. пл. 108—121° (фракция А). Маточный раствор разбавлен 5 мл петролейного эфира и при охлаждении до —10° (5—6 час) выделено еще 0,5 г кристаллов с т. пл. 121—128° (фракция В). От фильтрата в вакууме отогнан избыток исходного диена и непрореагировавшего цитраконового ангидрида (3,5 г), и густой желтый остаток растворен в равном объеме петролейного эфира с прибавлением 1 мл абсолютного бензола. Из раствора после стояния в течение ночи при комнатной температуре выделено 3,2 г кристаллов с т. пл. 95—107° (фракция С). Всего выделено 6,4 г кристаллической смеси ангидридов (выход 45%, считая на цитраконовый ангидрид). Из жидкого остатка (5 г) других кристаллических ангидридов выделить не удалось.

2,7 г кристаллов фракции А кипятят в течение 1—2 мин. с 50 мл петролейного эфира, нерастворившийся осадок отфильтровывают (1,4 г, т. пл. 117—121°) и снова кипятят с 25 мл петролейного эфира. Из фильтратов при охлаждении выделяется 1,8 г индивидуального кристаллического цис-ангидрида (IIа) в виде коротких тонких игл с т.пл. 122—123°. Повторная кристаллизация из петролейного эфира не изменяет температуры плавления

Найдено %: C 76,0; 75,80; H 8,10; 8,30
$C_{19}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 75,96; H 8,05

Для омыления 0,22 г цис-ангидрида (IIа) кипятят с 3 мл 5%-ного раствора едкого натра и после подкисления получают 0,2 г кислоты с т. пл. 184—186°. После двукратной кристаллизации из 60%-ного метанола выделено 0,17 г чистой цис-кислоты (IIIа) с т пл. 194—195° (с разложением).

Найдено %: C 71,70; 71,78; H 8,30; 8,25
$C_{19}H_{26}O_4$. Вычислено %: C 71,56; H 8,23

Остающийся после выделения цис-ангидрида (IIа) не растворившийся в петролейном эфире кристаллический продукт (0,7 г) растворяют в 25 мл петролейного эфира при продолжительном кипячении и при охлаждении из раствора выделено 0,36 г кристаллов с т. пл. 120—125°. Этот продукт кипятят с 10 мл петролейного эфира в течение 1—2 мин. и нерастворившийся остаток отфильтровывают. Из маточника при охлаждении выделено 0,2 г цис-ангидрида (IIа) с т. пл 122—123°. Нерастворившийся остаток после кристаллизации из 6 мл смеси петролейного эфира с бензолом (5 : 1) дает 50 мг индивидуального цис-ангидрида (IIс) в виде мелких пластинок с постоянной т. пл. 135—136°.

Найдено %: C 75,60; 75,82; H 8,09; 8,09
$C_{19}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 75,96; H 8,05

При омылении этого ангидрида 5%-ным раствором едкого натра после кристаллизации из водного ацетона получена чистая цис-кислота (IIIс) с т. пл. 202—203° (с разложением)

Найдено %: C 71,67; 71,48; H 8,35; 8,39
$C_{19}H_{26}O_4$. Вычислено %: C 71,56; H 8,23

Кристаллическая фракция В (0,5 г, т. пл. 121—128°) кипятилась с 5 мл петролейного эфира в течение 3—5 мин. и нерастворившийся осадок отфильтрован. Из фильтрата при охлаждении выделено еще 0,1 г цис-

ангидрида (IIa) с т. пл. 122—123°. Не растворившийся в петролейном эфире продукт (0,17 г, т. пл. 123—129°) после двух кристаллизаций из смеси петролейного эфира с бензолом (5 : 1) дает 20 мг индивидуального кристаллического цис-ангидрида (IId) в виде длинных игл с постоянной т. пл. 156—157°

Найдено %: C 76,16; H 8,02
$C_{19}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 75,96; H 8,05

Омыление этого ангидрида 5%-ным раствором едкого натра дает после кристаллизации из водного ацетона индивидуальную цис-кислоту (IIId) с т. пл. 180—181° (с разложением)

Найдено %: C 71,26; H 8,33
$C_{19}H_{26}O_4$. Вычислено %: C 71,56; H 8,23

Кристалическая фракция C (3,2 г, т. пл. 95—107°) перекристаллизована из эфира, и при этом выделено 2,2 г индивидуального по виду ангидрида (крупные пластинчатые кристаллы с т. пл. 120—130°). Дальнейшая кристаллизация из различных растворителей не уменьшает интервала температуры плавления. Этот ангидрид омылен кипячением с избытком 5%-ного раствора едкого натра, и кристаллическая кислота перекристаллизована из 5%-ной уксусной кислоты. Получено 1,6 г чистой цис-кислоты (IIIb) с постоянной т. пл. 208—209°

Найдено %: C 71,81; 71,87; H 8,45; 8,40
$C_{19}H_{26}O_4$. Вычислено %: C 71,56; H 8,23

При кипячении с уксусным ангидридом в течение 2 час. цис-кислота (IIIb) легко превращается в ангидрид. Остающийся после отгонки уксусного ангидрида кристаллический продукт после двух кристаллизаций из петролейного эфира дает чистый цис-ангидрид (IIb) с постоянной т. пл. 105—106,5°

Найдено %: C 75,80; 76,0; H 8,23; 8,18
$C_{19}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 75,96; H 8,05

Из жидкого остатка (5 г), полученного после выделения кристаллических фракций ангидридов (A, B и C), путем омыления выделено 2,5 г кислоты, которая после кристаллизации из 60%-ного метанола дает 1,4 г чистой цис-кислоты (IIIa) с т. пл. 194—195° (с разложением).

2. Смесь 20 г. 1-винил-6,9-диметил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (I), 7 г цитраконового ангидрида и 0,2 г пирогаллола в запаянной ампуле в атмосфере азота оставляют при комнатной температуре. Через некоторое время при периодическом встряхивании смесь становится гомогенной. Через 15—18 час. реакционную смесь нагревают при 100° в течение 10 час., после чего разбавляют равным объемом петролейного эфира. При стоянии в течение ночи из раствора выделено 2,1 г кристаллов с т. пл. 110—119° (фракция A). Из фильтрата после прибавления 5 мл петролейного эфира и охлаждения до —20° выделено еще 0,4 г кристаллического аддукта с т. пл. 114—124° (фракция B).

От фильтрата в вакууме отогнан избыток триена (I) и не вошедший в реакцию цитраконовый ангидрид; жидкий остаток растворен в равном объеме петролейного эфира с прибавлением 2—3 мл бензола. Выделившийся через 2 часа стояния при комнатной температуре кристаллический продукт отфильтрован и получено 4,1 г аддукта с т. пл. 85—103° (фракция C). Из маточника после частичной отгонки петролейного эфира выделено еще 3,1 г кристаллов (фракция D) с т. пл. 84—89°.

Из кристаллической фракции A, путем описанной выше дробной кристаллизации из петролейного эфира было выделено 1,4 г цис-ангидрида (IIa) с т. пл. 122,5—123,5° и 0,15 г цис-ангидрида (IIc) с т. пл. 135—136°. Кристаллическая фракция B (0,4 г) перекристаллизована из смеси бензола с петролейным эфиром (1 : 5), и образующаяся смесь кристаллов (круп-

ные пластинки и иглы) была разобрана вручную. После кристаллизации из смеси бензола с петролейным эфиром (1 : 5) было выделено 0,1 г цис-ангидрида (IIc) с т. пл. 135—136° и 0,2 г цис-ангидрида (IId) с т. пл. 156—157°. Фракция кристаллов (C) с т. пл. 85—103° была перекристаллизована из смеси бензола с гептаном (1 : 1) и полученный неоднородный ангидрид (2,6 г, т. пл. 113—120°) омылен 5%-ным раствором едкого натра. После кристаллизации из 50%-ной уксусной кислоты получено 2,2 г чистой цис-кислоты (IIIb) с т. пл. 208—209° (с разложением). Из кристаллической фракции (D) с т. пл. 84—89° путем дробной кристаллизации из петролейного эфира было выделено 1,1 г цис-ангидрида (IIIa) с т. пл. 122—123° и 0,15 г чистого цис-ангидрида (IIIb) с т. пл. 105—106,5°.

Дегидрирование изомерных цис-кислот (III a, b, c, d)

1. Смесь 0,3 г цис-кислоты (IIIa) с т. пл. 194—195°, 0,15 г 5%-ного палладия на угле и 7 мл абсолютного бензола нагревают в стальной ампуле при 140—150° в течение 1 часа и затем при 340—350° в течение 2 час. Катализатор отфильтрован, растворитель отогнан и остаток обычным методом превращен в пикрат (т. пл. 122—125°), из которого путем разложения щелочью выделено 80 мг кристаллического углеводорода. При кристаллизации из малого количества абсолютного метанола выделено 65 мг 1,7-диметилфенантрена с т. пл. 83—84°, дающего пикрат с т. пл. 130—131°, и стифнат с т. пл. 158—159°.

2. Аналогичным путем при дегидрировании 0,3 г цис-кислоты (IIIb) после кристаллизации из метанола выделено 75 мг 1,7-диметилфенантрена с т. пл. 83—84°, дающего стифнат с т. пл. 157—158°. Таким же методом дегидрировались изомерные цис-кислоты (IIIc) и (IIId). Константы полученных при этом углеводородов и их производных представлены в следующей таблице.

Таблица

Углеводород	Т. пл. в °С		
	углеводорода	пикрата	стифната
1,7-Диметилфенантрен [6]	85	131—132	159
Углеводород из (III a)	83—84	130—131	158—159
Углеводород из (III b)	83—84	—	157—158
Углеводород из (III c)	—	130—131	—
Углеводород из (III d)	80—82	129—130	—
2,6-Диметилфенантрен [6]	101	154	—

Гидрирование цис-ангидрида (IIa)

0,5 г цис-ангидрида (IIa) с т. пл. 122,5—123,5° в растворе 50 мл криоскопического бензола гидрируют с Pt-катализатором. За 1 час поглотилось 85 мл водорода (при 744 мм и 24°), что соответствует 1 молю, и дальнейшее гидрирование прекратилось. После отделения катализатора и отгонки растворителя кристаллический продукт перекристаллизован из петролейного эфира и получено 0,37 г чистого гидрированного цис-ангидрида (V) с т. пл. 131—132°.

Найдено %: C 75,51; 75,26; H 8,68; 8,63

$C_{19}H_{26}O_3$. Вычислено %: C 75,45 H 8,67;

Цис-кислота (VI)

а) 0,2 г цис-кислоты (IIIa) с т. пл. 194—195° в растворе 20 мл ледяной уксусной кислоты гидрируют над Pt-катализатором. После поглощения 20 мл водорода (1 моль) гидрирование прекратилось. Растворитель ото-

гнан, и жидкий остаток омылен 5%-ным раствором едкого натра. Получено 0,16 г цис-кислоты (VI), которая после кристаллизации из 70%-ного водного ацетона имеет постоянную т. пл. 203—204° (с разложением)

Найдено %: C 71,05; 71,29; H 8,84; 8,87
$C_{19}H_{28}O_4$. Вычислено %: C 71,22; H 8,80

б) Смесь 0,15 г гидрированного цис-ангидрида (V) и 12 мл 5%-ного раствора едкого натра кипятят с обратным холодильником до растворения. Из раствора после подкисления выделено 0,1 г цис-кислоты (VI) с т. пл. 202—203°, не дающей депрессии с образцом, полученным выше.

Цис-диэфир (VII)

Суспензия 0,3 г цис-кислоты (IIIa) в 10 мл эфира обработана избытком эфирного раствора диазометана. После отгонки эфира жидкий остаток закристаллизовался при обработке петролейным эфиром, и кристаллизацией из петролейного эфира выделено 0,25 г цис-диэфира (VII) с постоянной т. пл. 95—95,5°

Найдено %: C 72,91; 72,75; H 8,75; 8,85
$C_{21}H_{30}O_4$. Вычислено %: C 72,79; H 8,72

Цис-диэфир (VIII)

а) 0,1 г цис-диэфира (VII) с т. пл. 95—95,5° в растворе 7 мл ледяной уксусной кислоты гидрируют над платиновым катализатором. После поглощения 1 моля водорода (8,5 мл) гидрирование прекратилось. Растворитель отогнан, и жидкий остаток постепенно нацело затвердевает при упаривании в вакууме с лигроином. Кристаллизацией из петролейного эфира выделено 0,07 г чистого гидрированного цис-диэфира (VIII) с т. пл. 85,5—86°

Найдено %: C 71,99; 72,27; H 9,35; 9,21
$C_{21}H_{32}O_4$. Вычислено %: C 72,37; H 9,25

б) При обработке эфирной суспензии 0,1 г гидрированной цис-кислоты (VI) эфирным раствором диазометана после отгонки эфира и кристаллизации остатка из петролейного эфира выделено 0,08 г гидрированного цис-диэфира (VIII) с т. пл. 85—86°, идентичного с полученным выше.

Изомеризация цис-диэфира (VII)

К раствору 1 г натрия в 25 мл абсолютного метанола прибавляют 0,4 г цис-диэфира (VII), и раствор кипятят в течение 18 час. Метанол отгоняют на $^3/_4$ объема, прибавляют 8 мл воды и раствор снова кипятят 5 час., после чего упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до густой кашицы. Осадок солей отфильтрован, суспендирован в воде и подкислен до кислой реакции на конго. Получено 0,35 г кислоты с т. пл. 196—199°, которая после двух кристаллизаций из 60%-ного водного метанола дает 0,2 г чистой транс-кислоты (IX) с т. пл. 222—224° (с разложением)

Найдено %: C 71,70; 71,67; H 8,09; 8,07
$C_{19}H_{26}O_4$. Вычислено %: C 71,56; H 8,23

При обработке транс-кислоты (IX) эфирным раствором диазометана после кристаллизации из петролейного эфира с хорошим выходом получен транс-диэфир (X) с т. пл. 79,5—80°.

Найдено %: C 72,64; 72,84; H 8,80; 8,72
$C_{21}H_{30}O_4$. Вычислено %: C 72,79; H 8,72

Гидрирование транс-кислоты (IX)

0,2 г транс-кислоты (IX) с т. пл. 222—224° в растворе 12 мл ледяной уксусной кислоты гидрируют с Pt-катализатором. Поглощается только 1 моль водорода (17 мл). После отгонки растворителя кристаллический остаток промыт на фильтре смесью бензола с петролейным эфиром (1 : 1)

и перекристаллизован из 80%-ного водного ацетона. Получено 0,16 г гидрированной транс-кислоты (XI) с т. пл. 228—229,5° (с разложением), дающей депрессию с исходной кислотой (200—210°).

Найдено %: C 71,20; 71,38; H 8,89; 8,97
$C_{19}H_{28}O_4$. Вычислено %: C 71,22; H 8,80

Цис-лактокислота (XII)

Смесь 0,2 г гидрированной цис-кислоты (VI) с т. пл. 203—204° и 2 мл ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом, нагревают при 60° в течение 1 часа. Кристаллический продукт, остающийся после отгонки уксусной кислоты, промыт на фильтре бензолом. Кристаллизация из 70%-ного водного метанола дает 0,15 г чистой цис-лактокислоты (XII) с т. пл. 219—220°

Найдено %: C 71,03; 71,28; H 8,94; 9,03
$C_{19}H_{28}O_4$. Вычислено %: C 71,22; H 8,80

Найдено: M 329,1
Вычислено: M 320,4 (титрованием NaOH)

Цис-лактоэфир (XIII)

При обработке эфирной суспензии 0,1 г цис-лактокислоты (XII) эфирным раствором диазометана после отгонки эфира и кристаллизации продукта реакции из петролейного эфира получено 0,07 г чистого цис-лактоэфира (XIII) с постоянной т. пл. 145—146°,

Найдено %: C 71,87; 71,85; H 9,06; 9,04
$C_{20}H_{30}O_4$. Вычислено %: C 71,81; H 9,04

Цис-лактоэфир (XIII) при продолжительном кипячении с избытком 10%-ного метилата натрия и последующем омылении с хорошим выходом дает исходную цис-лактокислоту (XII) с т. пл. 218—220°.

Перемещение двойной связи в цис-диэфире (VIII)

Раствор 0,2 г гидрированного цис-диэфира (VIII) в 1 мл смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты (1 : 1), насыщенной сухим хлористым водородом, нагревают при 60° в течение 1 часа. Жидкий продукт, остающийся после отгонки в вакууме уксусной кислоты и уксусного ангидрида, закристаллизовывается при обработке петролейным эфиром. Кристаллизация из петролейного эфира дает 0,15 г чистого изомерного цис-диэфира (XIV) с т. пл. 97—98°

Найдено %: C 72,40; 72,45; H 8,98; 9,13
$C_{21}H_{32}O_4$. Вычислено %; C 72,37; H 9,25

Гидрирование цис-кислоты (IIIb)

а) 1,0 г цис-кислоты (IIIb) с т. пл. 208—209° в растворе 70 мл ледяной уксусной кислоты гидрируют с Pt-катализатором. Поглотилось 124 мл водорода при 740 мм и 20°, что соответствует гидрированию одной двойной связи. Дальнейшее гидрирование в этих условиях не идет. Катализатор отфильтрован, растворитель отогнан в вакууме и неоднородный кристаллический продукт омылен кипячением с 10 мл 5%-ного раствора едкого натра. При подкислении выделено 0,9 г вещества, которое после кристаллизации из 40%-ного водного ацетона дает 0,5 г чистой гидрированной цис-кислоты (XVI) с т. пл. 218—219° (с разложением)

Найдено %: C 71,20; 71,35; H 8,92; 8,74
$C_{19}H_{28}O_4$. Вычислено %: C 71,22; H 8,80

б) Аналогично предыдущему 0,3 г цис-кислоты (IIIb) гидрированы в 10 мл ледяной уксусной кислоты. После отгонки растворителя кристаллический продукт промыт на фильтре петролейным эфиром и перекристал-

лизован из смеси бензола с петролейным эфиром (1 : 2). Получено 0,15 г чистого гидрированного цис-ангидрида (XV) с т. пл. 129—130°

Найдено %: C 75,26; 75,17; H 8,93; 8,86
$C_{19}H_{26}O_3$. Вычислено %: C 75,45; H 8,67

При омылении этот цис-ангидрид с хорошим выходом дает гидрированную цис-кислоту (XVI) с т. пл. 217—219° (с разложением).

Цис-лактокислота (XIX)

Раствор 0,2 г гидрированной цис-кислоты (XVI) с т. пл. 218—219° в 2 мл ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом нагревают в течение 1 часа при 60°. Уксусную кислоту отгоняют в вакууме, а из кристаллического остатка после кристаллизации из 60%-ного водного ацетона получено 0,15 г цис-лактокислоты (XIX) с т. пл. 238—239°.

Найдено %: C 71,15; 71,33; H 8,82, 8,70
$C_{19}H_{28}O_4$. Вычислено %: C 71,22; H 8,80

Найдено: *M* 331
Вычислено: *M* 320,4 (титрованием NaOH)

Действие диазометана на цис-кислоту (XVI)

К суспензии 0,20 г гидрированной цис-кислоты (XVI) в эфире прибавлен при охлаждении и перемешивании сухой, очищенный эфирный раствор диазометана в небольшом избытке. После стояния в течение часа эфир отогнан в вакууме и кристаллический продукт реакции перекристаллизован из смеси эфира с петролейным эфиром (3 : 1). Получено 0,17 г цис-лактоэфира (XX) с т. пл. 175—176°

Найдено %: C 71,63; 71,55; H 9,00; 9,05
$C_{20}H_{30}O_4$. Вычислено %: C 71,81; H 9,04

Этот же цис-лактоэфир (XX) количественно получается при действии диазометана на цис-лактокислоту (XIX). При омылении цис-лактоэфира (XX) кипячением с избытком 30%-ного водного раствора едкого кали с хорошим выходом образуется исходная цис-лактокислота (XIX) с т. пл. 237—238°.

Действие диазометана на цис-кислоту (IIIb)

Сухой и чистый эфирный раствор диазометана прибавляют в небольшом избытке при охлаждении и перемешивании к суспензии 0,5 г цис-кислоты (IIIb) в 25 мл эфира. После стояния при комнатной температуре в течение 1 часа эфир отгоняют, остающийся кристаллический продукт кипятят с 10 мл петролейного эфира и нерастворившийся осадок отфильтровывают. Из фильтрата после охлаждения выделено 0,1 г кристаллов, которые после повторной кристаллизации из петролейного эфира имеют постоянную т. пл. 89—90° и по анализу отвечают цис-диэфиру (XXI)

Найдено %: C 73,02; 72,79; H 8,85; 8,85
$C_{21}H_{30}O_4$. Вычислено %: C 72,79; H 8,72

Не растворимый в петролейном эфире продукт (0,4 г) после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (2 : 1) дает 0,35 г чистого цис-лактоэфира (XVII) с т. пл. 168—169°

Найдено %: C 72,14; 72,40; H 8,22; 8,37
$C_{20}H_{28}O_4$. Вычислено %: C 72,25; H 8,49

Гидрирование цис-лактоэфира (XVII)

0,1 г цис-лактоэфира (XVII) с т. пл. 168—169° гидрируют в растворе 5 мл ледяной уксусной кислоты над Pt-катализатором. После поглощения одного моля водорода (9 мл) гидрирование прекращается. Уксусная кислота отогнана в вакууме, и кристаллический остаток перекристаллизован

из 60%-ного водного метанола. Получено 0,08 г гидрированного цис-лактоэфира (XX) с т. пл. 175—176°, идентичного с полученным ранее при действии диазометана на гидрированную цис-кислоту (XVI).

Омыление цис-лактоэфира (XVII)

Смесь 0,1 г цис-лактоэфира (XVII) и 3 мл 30%-ного раствора едкого кали кипятят в течение 6 час. до полного растворения. Выделившийся после подкисления кристаллический продукт перекристаллизован из 60%-ного водного ацетона и получено 0,07 г чистой цис-лактокислоты (XVIII) с постоянной т. пл. 243—244°

Найдено %: C 71,56; 71,54; H 8,44; 8,46
$C_{19}H_{26}O_4$. Вычислено %: C 71,56; H 8,23

При гидрировании 50 мг этой цис-лактокислоты с Pt-катализатором в уксусной кислоте с последующей кристаллизацией из 60%-ного водного ацетона получено 35 мг гидрированной цис-лактокислоты (XIX) с т. пл. 238—239°, идентичной с полученной выше при лактонизации гидрированной цис-кислоты (XVI).

Гидрирование цис-диэфира (XXI)

80 мг цис-диэфира (XXI) с т. пл. 90—91° в растворе 3 мл ледяной уксусной кислоты гидрируют с Pt-катализатором. Поглощается 1 моль водорода (6,5 мл). Кристаллический продукт, остающийся после отгонки уксусной кислоты, перекристаллизован из петролейного эфира и при этом получено 60 мг чистого гидрированного цис-диэфира (XXII) с постоянной т. пл. 79—80°

Найдено %: C 72,25; 72,37; H 9,24; 9,38
$C_{21}H_{32}O_4$. Вычислено %: C 72,37; H 9,25

Перемещение двойной связи в цис-диэфире (XXI)

0,1 г гидрированного цис-диэфира (XXI) с т. пл. 89—90° нагревают 1 час при 50° с 1 мл смеси уксусного ангидрида и ледяной уксусной кислоты (1 : 1), насыщенной сухим хлористым водородом. Остающийся после отгонки растворителей жидкий продукт реакции растворен в петролейном эфире и из этого раствора при охлаждении твердой углекислотой выделено 60 мг изомерного цис-диэфира (XXIII) с т. пл. 34—35°.

Найдено %: C 72,48; H 9,01
$C_{21}H_{32}O_4$. Вычислено %: C 72,37; H 9,25

Гидрирование цис-кислоты (IIIc)

0,3 г цис-кислоты (IIIc) с т пл. 203—204° гидрируют в растворе 10 мл ледяной уксусной кислоты над Pt-катализатором. Поглощается только 1 моль водорода (39 мл при 740 мм и 20°). После отгонки уксусной кислоты полутвердый остаток омылен кипячением с 5 мл 5%-ного раствора едкого натра и полученная кислота перекристаллизована из 60%-ного водного метанола. Получено 0,27 г гидрированной цис-кислоты (XXIV) с т. пл. 210—212° (с разложением)

Найдено %: C 71,29; 71,19; H 8,75; 8,86
$C_{19}H_{28}O_4$. Вычислено %: C 71,22; H 8,80

Цис-диэфир (XXV) и его изомеризация в цис-диэфир (XIV)

Суспензия 0,2 г гидрированной цис-кислоты (XXIV) в эфире обработана избытком эфирного раствора диазометана. После отгонки эфира остается жидкий цис-диэфир (XXV), не затвердевающий при обработке различными растворителями и охлаждении. Продукт растворен в 2 мл смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида (1 : 1), насыщенной сухим хлористым водородом, и раствор нагрет при 60° в течение 1 часа. Растворители отогна-

ны в вакууме, и жидкий остаток закристаллизовался при упаривании в вакууме с петролейным эфиром. После кристаллизации из петролейного эфира получено 0,1 г индивидуального кристаллического вещества с т. пл. 97—98°, оказавшегося идентичным с цис-диэфиром (XIV), полученным ранее при перемещении двойной связи в гидрированном цис-диэфире (VIII).

ВЫВОДЫ

1. Изучена конденсация 1-винил-6,9-диметил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (I) с цитраконовым ангидридом и выделены все четыре теоретически возможные стереоизомерные цис-ангидрида (IIa, b, c, d), строение которых, как продуктов ортоприсоединения, было доказано дегидрированием соответствующих им цис-кислот (IIIa, b, c, d) в 1,7-диметилфенантрен. Продуктов диенового синтеза, отвечающих параприсоединению, обнаружено не было.

2. Изомерные цис-кислоты (IIIa, b, c) и их производные (ангидриды, диэфиры, лактокислоты, лактоэфиры) при гидрировании с Pt-катализатором присоединяют только 1 моль водорода по двойной связи в кольце A. Вторая двойная связь в кольце C в этих условиях не гидрируется. Характерной особенностью всех этих реакций гидрирования является их пространственная избирательность, в результате чего при этом образуются индивидуальные гидрированные производные, содержащие метильные группы при C_3 и H_{10} только в цис-положении.

3. Изомеризацией цис-диэфира (VII) метилатом натрия получена транс-кислота (IX) при гидрировании которой образуется транс-кислота (XI).

4. Изомерные цис-кислоты (IIIa) и (IIIb), получающиеся в преобладающем количестве, отличаются между собой расположением заместителей при C_5—C_{10}, так как при перемещении двойной связи в диэфирах (VIII) и (XXII) образуются различные цис-диэфиры (XIV) и (XXII) с двойной связью между циклами. Перемещение же двойной связи в цис-диэфирах (VIII) и (XXV) приводит к одному и тому же цис-диэфиру (XIV), и, следовательно, изомерные цис-кислоты (IIIa) и (IIIc) отличаются между собой только расположением водорода при C_8.

5. Цис-кислоты (IIIb) и (XVI) в отличие от изомерных цис-кислот (IIIa) и (VI) чрезвычайно склонны к лактонизации и уже при действии диазометана вместо соответствующих диэфиров они дают преимущественно цис-лактоэфиры (XVII) и (XX). Это различие соответствует их пространственному строению, по которому в цис-кислоте (IIIb) с транс-расположением метильной группы при C_{10} и карбоксила при C_{13} отсутствует экранирующее влияние метильной группы при C_{10}, что облегчает лактонизацию.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 1, 78.
2. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 1, 89.
3. И. Н. Назаров, Г. П. Кугатова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 3, 480.
4. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, И. В. Торгов, И. И. Зарецкая и др., Изв. АН СССР, ОХН 1953, 930, № 6, 1074.
5. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 2, 289.
6. R. Haworth, B. Letsky, C. Mavin, J. Chem. Soc. 1932, 1789; R. Haworth и сотр. J. Chem. Soc. 1934, 459.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 3

Н. И. ШУЙКИН, Х. М. МИНАЧЕВ, Л. М. ФЕОФАНОВА,
Е. Г. ТРЕЩОВА, Т. П. ЮДКИНА и А. Е. АГРОНОМОВ

ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА В КОНТАКТЕ С МЕТАЛЛАМИ ПАЛЛАДИЕВОЙ ГРУППЫ В ПРОТОЧНОЙ СИСТЕМЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРЕ И ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА*

Реакции гидрогенизации, дегидрогенизации, ароматизации н. алканов и гидрогенолиз пятичленных цикланов основательно изучены в присутствии ряда металлов восьмой группы [1—12]. Эти катализаторы обладают ценной способностью проводить многие реакции избирательно. Такая особенность их была широко использована для установления некоторых общих закономерностей в области гетерогенного катализа. Одна из теорий органического гетерогенного катализа — мультиплетная теория Баландина [13—15] — в значительной степени базируется на экспериментальном материале, полученном при исследовании специфических особенностей металлических катализаторов.

За последние годы появились работы, в которых указывается на применение платинового и никелевого катализаторов в превращениях углеводородов при повышенных температурах и давлениях водорода. Так, в ряде сообщений [16—19] рекомендуется промышленное применение платины для реформирования прямогонных бензинов с целью улучшения их моторных свойств и описывается поведение некоторых индивидуальных углеводородов в этих условиях.

Шуйкин, Бердникова и Новиков [20, 21] исследовали каталитические превращения ряда алициклических углеводородов в присутствии платинированного глинозема при 460° и 15—20 атм давления водорода в проточной системе. Полученные ими результаты представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, в условиях повышенных температуры и давления водорода исследованные цикланы претерпевают разнообразные превращения с образованием сложной смеси углеводородов. Механизм этих превращений объясняется авторами метиленовым распадом части цикланов с последующим метилированием исходного углеводорода и продуктов его катализа возникающими при этом метиленовыми радикалами. Следует отметить, что еще в 1934 г. Зелинский и Шуйкин [22] наблюдали образование толуола, ксилолов, метил- и диметилциклогексанов при катализе циклогексана в присутствии $Ni—Al_2O_3$ катализатора при 330—350° с участием возникающих при этом метиленовых радикалов.

В работе Чиапетта и Хантера [23] исследовались превращения н. алканов, пяти- и шестичленных цикланов в присутствии никеля, кобальта, железа и платины, нанесенных на различные носители, при 250—480° под давлением водорода в проточной системе. Наиболее активным

* Спектроскопическая часть работы проводилась в лаборатории молекулярной спектроскопии Химического факультета МГУ под руководством В. М. Татевского, которому авторы выражают благодарность за помощь при обсуждении результатов спектроскопических определений.

Таблица 1

Состав катализатов, полученных в результате превращений циклопентана, метилциклопентана и циклогексана на Pt-глиноземном катализаторе при 460° и повышенном давлении водорода

Состав продуктов катализа в % на исходный циклан	Исходные углеводороды		
	циклопентан	метилциклопентан	циклогексан
Степень превращения	71,2	67,8	98,8
Газ и потери	22,6	8,3	6,6
Жидкий катализат	77,4	91,7	93,4
Ароматические углеводороды	7,2	29,5	79,8
Циклопентан	—	1,1	0,7
Метилциклопентан	1,3	—	6,0
н. Пентан	34,5	3,1	2,6
2-Метилбутан	10,0	1,3	0,5
Прочие изоалканы			
В том числе с третичным атомом C	—	18,2	1,3
С четвертичным атомом C	—	5,3	1,0
Неизменившийся циклан	22,8	32,0	1,2
Нерасшифровано	1,6	1,2	0,3

катализатором для изомеризации н. алканов оказался 5%-ный никель, отложенный на алюмосиликате.

Таким образом, давление водорода и повышенные температуры до 450° при катализе углеводородов различных классов в присутствии окисно-металлических катализаторов приводят к возникновению таких реакций, которые при атмосферном давлении и температурах не выше 300—310° или не протекают, или выражены весьма слабо.

В настоящей работе мы приводим новый экспериментальный материал, полученный при исследовании превращений метилциклогексана в контакте с Pt-, Pd-, Rh- и Ru-катализаторами. В качестве носителей были взяты окись алюминия и силикагель. Свойства мелкодисперсного палладия в условиях повышенных температуры и давлений водорода почти не изучены. Каталитические свойства родия и рутения в реакциях углеводородов вообще изучены очень мало.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носители. Силикагель заводского приготовления был размельчен на частицы величиной 1,5—2,0 мм, обработан несколько раз разбавленной (1 : 1) соляной кислотой, промыт дестиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора, затем высушен и прокален при 500° в муфельной печи в течение 3 час. Окись алюминия была предварительно прокалена в тех же условиях, что и силикагель.

Катализаторы. Все катализаторы готовились в одинаковых условиях — пропитыванием носителей разбавленными растворами H_2PtCl_6, $PdCl_2$, H_3RhCl_6 и $(NH_4)_2RuCl_5NO$ при комнатной температуре. Приготовленные таким образом катализаторы сушились при 110° в течение 4—5 час., затем помещались в стальную трубку электропечи и восстанавливались электролитическим водородом при постепенном повышении температуры до 225—340°. Активность катализаторов определялась по глубине дегидрогенизации циклогексана при 300—305°; все они, за исключением рутениевого, обнаруживали весьма высокую активность.

Определение удельной поверхности катализаторов и носителей. Величина удельной поверхности ка-

гализаторов и носителей была определена на адсорбционной установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бэна по изотермам адсорбции бензола при 0°. Поверхность веществ предварительно освобождалась от адсорбированных на ней газов длительным эвакуированием при 250° при давлении 10^{-5}—10^{-6} мм рт. ст. Распределение объемов пор по радиусам вычислялось по десорбционной ветви изотерм с применением формулы Томсона — Кельвина [24]

$$RT\ln\frac{p_s}{p}=\frac{2\sigma V_m}{r},$$

где $\frac{P}{P_s}$ — относительное давление; σ — поверхностное натяжение жидкого бензола при 0°; V_m — молярный объем жидкого бензола, r — радиус пор.

Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Величина удельной поверхности катализаторов и носителей

Носители и катализаторы	Величина удельной поверхности в м²/г	Положение максимума распределения объемов пор по размерам в Å	Диапазон радиусов пор в Å	Общее количество адсорбированного бензола при $\frac{p}{p_s}=1$ в mM/г
SiO_2 — прозрачный	195	15 и 31	12—32	4,50
SiO_2 мутный	195	14	11—18	3,20
0,5% Pt — SiO_2	220	15	11—18	3,70
0,5% Pd — SiO_2	220	15	12—24	3,70
1,0% Ru — SiO_2	220	14	11—20	3,25
0,5% Rh — SiO_2	220	15	12—20	3,55
Al_2O_3	90	42	20	5,80
0,5% Pt — Al_2O_3	70	43	18	5,10
0,5% Pd — Al_2O_3	90	32	18	5,10
1,0% Ru — Al_2O_3	90	39	18	5,50
0,5% Rh — Al_2O_3	85	35	18	5,25

Из приведенных в табл. 2 данных следует: 1) взятый в качестве носителя силикагель имеет бо́льшую удельную поверхность и более тонкопористую структуру, чем окись алюминия; 2) нанесение небольших количеств металла на окись алюминия, как правило, не изменяет величины поверхности этого носителя. Нанесение такого же количества металла на силикагель во всех случаях приводит к незначительному

Таблица 3

Свойства катализатов метилциклогексана, полученных в опытах с различными катализаторами

Катализаторы	Взято вещества в г	Получено катализата в г	Газ и потери: в г	Газ и потери: в %	Свойства катализата: n_D^{20}	Свойства катализата: d_4^{20}	Свойства катализата: Содержание ароматических углеводородов (толуола) в %	Состав газа в %: H_2	Состав газа в %: C_nH_{2n+2}
Pt — Al_2O_3	154,0	145,6	8,6	5,5	1,4820	0,8467	82,1	100	—
Pd — Al_2O_3	224,2	214,3	9,9	4,4	1,4820	0,8466	82,1	100	—
Rh — Al_2O_3	153,0	148,6	5,3	3,4	1,4537	0,8090	47,0	100	—
Ru — Al_2O_3	166,2	141,3	25,0	15,1	1,4425	0,7940	25,0	87	13
Pt — SiO_2	231,0	209,9	21,1	8,7	1,4937	0,8623	96,3	100	—
Pd — SiO_2	228,1	211,2	17,0	7,4	1,4910	0,8601	93,0	100	—
Rh — SiO_2	349,3	250,4	99,0	28,3	1,4620	0,8210	57,7	67,6	22,4
Ru — SiO_2	307,8	169,2	138,6	45,0	1,4264	0,7723	5,3	47,5	52,5

увеличению его поверхности; 3) отложение металла на силикагель не вызывает смещения максимума на кривой распределения объемов пор по радиусам. Нанесение же некоторых металлов (Pd, Rh) на окись алюминия вызывает существенное смещение в сторону меньших радиусов; 4) общее количество бензола, адсорбированного на поверхности при насыщении, во всех случаях для исследованных катализаторов меньше, чем для соответствующих носителей.

Таблица 4

Фракционный состав и свойства ароматических углеводородов, выделенных из катализатов метилциклогексана

Катализатор	Количество ароматических углеводородов, взятых для разгонки в г	Фракция	Свойства полученных фракций: пределы выкипания в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Вес фракции в г	Выход в вес. %: на взятую смесь	на исходный метилциклогексан
$Pt—Al_2O_3$	107,4	I	105 —109,6	1,4950	0,8648	0,8	0,74	68,2
		II	109,6—110	1,4968	0,8662	100,3	93,3	
		III	110 —126	1,4973	0,8669	4,5	4,2	
			Остаток			1,6	1,5	
$Pd—Al_2O_3$	156,0	I	104 —109,7	1,4960	0,8646	3,5	2,2	68,7
		II	109,7—110,8	1,4958	0,8667	146,3	93,6	
		III	110,8—124	1,4969	0,8671	4,2	2,7	
			Остаток			2,0	1,3	
$Rh—Al_2O_4$	40,7	I	107,5—109,5	1,4940	0,8629	0,6	1,4	25,1
		II	109,5—110,6	1,4970	0,8676	35,5	85,8	
		III	110,6—118	1,4970	0,8666	3,6	8,85	
			Остаток			1,0	2,4	
$Ru—Al_2O_3$	31,2	I	106,5—109	1,4675	—	0,86	2,8	17,5
		II	109 —110	1,4960	0,8660	26,2	84,0	
		III	110 —110,5	1,4970	0,8663	2,5	8,0	
			Остаток			1,7	—	
$Pt—SiO_2$	177,5	I	104 —109	1,4980	0,8685	4,2	2,4	75,9
		II	109 —110,5	1,4965	0,8684	168,0	94,7	
		III	110,5—125	1,4990	0,8698	3,0	1,7	
			Остаток			2,3	1,3	
$Pd—SiO_2$	167,0	I	100—109	1,4940	0,8581	3,6	2,1	72,3
		II	109—110	1,4955	0,8664	156,9	94,0	
		III	110—115	1,4970	0,8669	4,3	2,6	
			Остаток			2,2	1,3	
$Rh—SiO_2$	80,0	I	76,5—79,5	1,4860	—	0,8	1,0	22,3
		II	79,5—79,7	1,4995	0,8750	25,8	32,3	
		III	79,7—109	1,4970	0,8668	1,4	1,75	
		IV	109—110	1,4960	0,8655	45,0	56,3	
		V	110—130	1,5005	0,8713	3,3	4,1	
			Остаток			1,6	2,0	
$Ru—SiO_2$	6,9		95—113°	1,4950	0,8649	6,5	94,2	2,1
			Остаток			0,4	5,8	

Метилциклогексан. Взятый для исследования метилциклогексан был получен нами гидрированием толуола в автоклаве при 180° в присутствии скелетного никелевого катализатора. После необходимой очистки он имел т. кип. 99,8—100,6° (испр.); n_D^{20} 1,4230 и d_4^{20} 0,7693.

Аппаратура и проведение опытов. Описание аппаратуры приведено в нашем предыдущем сообщении [25]. Опыты проводились при 460° и 20 атм давления водорода при объемной скорости подачи метилциклогексана 1,1 л/л катализатора в час и соотношении углеводорода к водороду, равном 1 : 5. Кроме того, с платинированным глиноземом были проведены опыты при 35 и 50 атм. Объем катализатора во всех опытах составлял 50 мл.

Исследование катализатов. Продукты катализа метилциклогексана исследовались с применением методов четкой рек-

Таблица 5

Фракционный состав и свойства нафтеновой части катализатов метилциклогексана

Катализатор	Количество катализата, взятого для разгонки в г	Фракция	Свойства полученных фракций: пределы выкипания в °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Количество в г	Выход в вес. %: на смесь, взятую для разгонки	на полученный катализат	на исходный метилциклогексан
$Pt—Al_2O_3$	20,8	I	87—98	1,4168	0,7570	4,5	21,6	3,1	1,9
		II	98—100,5	1,4230	0,7688	8,6	41,4	5,9	5,6
		III	98—100,9	1,4233	0,7689	6,3	30,3	4,3	4,1
		Остаток	—	—	—	1,4	6,7	—	—
$Pd—Al_2O_3$	44,5	I	85—98	1,4163	0,7564	5,5	12,3	2,6	2,5
		II	98—100,5	1,4230	0,7691	26,1	58,0	12,2	11,6
		III	98—100,5	1,4230	0,7690	10,4	24,5	4,9	4,6
		Остаток	—	—	—	2,5	5,6	1,2	1,1
$Rh—Al_2O_3$	22,1	I	81—95	1,4110	0,7476	11,0	50,0	7,4	7,2
		II	95—100	1,4203	0,7624	4,2	19,1	2,8	2,7
		III	100—101	1,4235	0,7691	5,7	24,1	3,9	3,7
		Остаток	—	—	—	1,2	5,5	0,8	0,3
$Ru—Al_2O_3$	69,0	I	84,5—91,0	1,4112	0,7482	10,0	14,5	7,1	6,0
		II	91,0—99,5	1,4200	0,7622	3,8	5,7	2,7	2,3
		III	99,5—100,5	1,4233	0,7693	46,4	67,3	32,9	28,0
		IV	100,5—103,0	1,4235	0,7702	6,3	9,2	4,5	3,8
		Остаток	—	—	—	2,3	3,3	1,6	1,4
$Pt—SiO_2$	2,8	I	91,3—100,4	1,4186	0,7580	2,6	93,0	1,3	1,1
$Pd—SiO_2$	3,8	I	93—100,2	1,4190	0,7640	3,5	92,2	1,7	1,5
$Rh—SiO_2$	86,6	I	42—99,5	1,4155	0,7345	4,85	5,6	1,9	1,4
		II	99—100,5	1,4232	0,7697	70,0	81,0	28,0	20,1
		III	100,5—102,0	1,4235	0,7695	10,8	12,5	4,3	3,1
		Остаток	—	—	—	1,0	1,2	0,4	0,3
$Ru—SiO_2$	161,5	I	95,6—99,5	1,4213	0,7643	10,0	6,2	5,9	3,3
		II	99,5—100,4	1,4232	0,7695	137,8	85,0	81,7	44,8
		III	100,4—103	1,4235	0,7696	9,2	5,7	5,5	3,0
		Остаток	—	—	—	4,5	2,8	2,7	1,5

тификации, хроматографической адсорбции и снятием спектров комбинационного рассеяния света. Газообразные продукты анализировались в аппарате Орса — Лунге.

Свойства полученных катализатов при проведении метилциклогексана на различных катализаторах представлены в табл. 3. Как видно из данных табл. 3, Pt и Pd, отложенные как на Al_2O_3, так и на SiO_2, являются весьма активными катализаторами в превращениях метилциклогексана. Наименее активным катализатором оказался Ru на SiO_2. Указанное в в табл. 3 содержание толуола (вес.%) в катализатах определено по данным Лозового и сотрудников [26].

Ароматические углеводороды, выделенные из катализатов метилциклогексана адсорбцией на силикагеле, разгонялись на колонке эффективностью в 33 теоретических тарелки. Фракционный состав и свойства их приведены в табл. 4.

Данные табл. 4 показывают, что основным направлением превращений метилциклогексана в принятых условиях является дегидрогенизация его до толуола. Однако во всех случаях, кроме толуола, в ароматической части катализатов были найдены бензол и ксилол. Из катализата, полученного при проведении опыта в присутствии родия на силикагеле, было выделено 32,3% бензола. Некоторые фракции с температурами кипения ниже и выше толуола подвергались анализу снятием спектров комбинационного рассеяния света. В опытах с Pt—Al_2O_3, Pt—SiO_2, Pd—Al_2O_3, Pd—SiO_2, Rh—Al_2O_3 и Rh—SiO_2 катализаты содержали небольшие количества (0,5—2,0%) ксилола. В катализатах, полученных в присутствии Pd—Al_2O_3, Pd—SiO_2, Pt—SiO_2 и Ru—SiO_2, был найден бензол в количестве от 1,2 до 5%. Следовательно, в принятых условиях имеют также место процессы деметилирования и метилирования углеводородов.

Таблица 6

Результаты оптического исследования катализатов метилциклогексана

Катализатор	Фракция (см. табл 5)	Состав в %						
		транс-1,2-диметилциклопентан	цис-1,2-диметилциклопентан	транс-1,3-диметилциклопентан	цис-1,3-диметилциклопентан	циклогексан	метилциклогексан	циклопентан
Pt—Al_2O_3	I	17—20	—	—	—	1,0—1,5	82—80	—
	II	6—7	—	—	—	—	94—93	—
	III	0,5	—	—	—	—	99,5	—
Pd—Al_2O_3	I	20—22	—	—	—	3	70—75	—
	II	8—10	—	—	—	—	90—92	—
	III	8—10	—	—	—	—	90—92	—
Rh—Al_2O_3	I	30	—	22	46	—	2—3	—
	II	23—20	—	—	—	—	77—80	—
	III	1	—	—	—	—	99	—
Ru—Al_2O_3	I	28	—	32	40	—	Следы	—
	II	25	5	25	40	—	5	—
	IV	7—10	—	—	Следы	Следы	90—93	—
Rh—SiO_2	I	—	—	—	—	3,5	94	2,5
Ru—SiO_2	I	—	—	—	—	2—3	97	—

Фракционный состав и свойства нафтеновой части катализата метилциклогексана, оставшейся после хроматографического отделения ароматических углеводородов, представлены в табл. 5. Из рассмотрения данных табл. 5 видно, что температура кипения и другие свойства выделенных углеводородов существенно отличаются от таковых исходного метилциклогексана. Для определения состава полученной смеси углеводородов мы применили метод комбинационного рассеяния света. Результаты этого исследования приведены в табл. 6. Рассмотренне полученных данных показывает, что основными продуктами превращений метилциклогексана являются 1,2- и 1,3-диметилциклопентаны. В присутствии $Pt—Al_2O_3$ и $Pd—Al_2O_3$ основным продуктом превращений метилциклогексана является транс-1,2-диметилциклопентан. В контакте с $Rh—Al_2O_3$ и $Ru—Al_2O_3$, наряду с 1,2-диметилциклопентаном, образуется значительное количество 1,3-диметилциклопентана в транс- и цис-формах. Кроме того, почти во всех случаях в катализатах найдено небольшое количество циклогексана.

Превращения метилциклогексана в контакте с окисью алюминия и окисью кремния

В связи с полученными результатами интересно было выяснить поведение метилциклогексана в контакте с чистыми окисью алюминия и кремния, взятыми нами в качестве носителей при приготовлении катализаторов. С этой целью были проведены опыты контактирования метилциклогексана на SiO_2 и Al_2O_3 при давлениях 20, 35 и 50 атм. водорода. Остальные условия проведения опытов были идентичны описанным выше.

Анализ полученных катализатов показал, что в принятых условиях как силикагель, так и окись алюминия вызывает частичную изомеризацию метилциклогексана в смесь транс- и цис-1,2-диметилциклопентанов, причем в случае силикагеля этот процесс имеет место уже при 20 атм давления водорода, тогда как на окиси алюминия заметная изомеризация наблюдается только при давлении в 50 атм. Кроме того, в катализатах обнаружены следы циклогексана, что указывает на частичное деметилирование исходного метилциклогексана. Реакции расщепления метилциклогексана или продуктов его изомеризации в данном случае, повидимому, не имеют места. Ароматические углеводороды в катализатах также не были обнаружены.

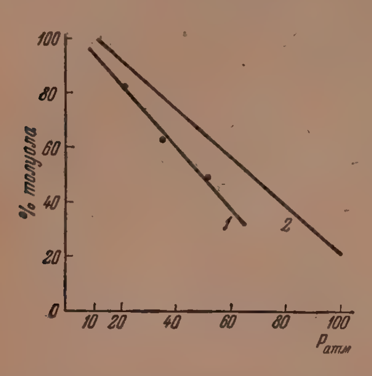
Влияние давления водорода на глубину превращений метилциклогексана

В дальнейших опытах важно было исследовать превращения метилциклогексана в зависимости от давления водорода при постоянстве прочих условий, принятых в наших опытах. В качестве катализатора был взят платинированный глинозем, в присутствии которого мы уже проводили опыты при давлении в 20 атм. Дополнительные опыты были проведены при давлениях в 35 и 50 атм.

На фигуре приведен график зависимости выхода толуола от давления водорода при 460°, там же приведен график выходов толуола, рассчитанных по данным Введенского [27] для той же температуры из равновесных концентраций: метилциклогексан ⇄ толуол + водород. При 50 атм опытные данные отличаются от расчетных на 17—18%, тогда как при более низких давлениях эта разность уменьшается до 8—5%. Эти расхождения объясняются тем, что при более высоких давлениях реакция

$$C_6H_{11}CH_3 \rightleftarrows C_6H_5CH_3 + 3H_2$$

не достигает равновесия, благодаря тому, что одновременно с дегидрогенизацией метилциклогексана имеет место изомеризация его в диметилциклопентаны. Как видно из оптического анализа фракций катализата (табл. 7), в них содержится более 10% диметилциклопентанов, считая на исходный метилциклогексан. Анализ полученных ароматических углеводородов показал, что они в основной массе состоят из толуола, за исключением 1—2% *m*-ксилола во фракции, кипящей выше 110°.



Зависимость выходов толуола от давления водорода (в опытах при 460°): *1* — опытные данные; *2* — из равновесных концентраций

Полученный экспериментальный материал по изучению превращений метилциклогексана в присутствии Pt, Pd, Rh и Ru, отложенных на окиси алюминия и окиси кремния, показывает, что в принятых условиях этот углеводород претерпевает разнообразные глубокие превращения. Идущие при этом реакции могут быть выражены следующей схемой.

$$\text{(м-ксилол: } C_6H_4(CH_3)_2) \xleftarrow{CH_2''} C_6H_5CH_3 + 3H_2 \rightleftarrows C_6H_6 + 2H_2 + CH_4$$

$$n\text{-}CH_2'' \longleftarrow C_6H_{11}CH_3 \longrightarrow \text{диметилциклопентаны (транс- и цис-формы)}$$

$$n\text{-}CH_2'' \longleftarrow C_6H_{12} + CH_4\ ;\ CH_2'' + H_2 \longrightarrow CH_4$$

$$C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_6 + 3H_2 .$$

(*транс-* и *цис-*формы)

(*транс-* и *цис-*формы)

Основным направлением превращений метилциклогексана в принятых условиях является дегидрогенизация его до толуола. Количества бензола и ксилола в катализатах незначительны. Только в случае родий-силикагелевого катализатора содержание бензола в ароматической части катализата достигало 32%. Таким образом, в принятых условиях имеют также место процессы деметилирования и метилирования бензольного ядра образующимися при этом метиленовыми радикалами [20—22]; источником возникновения последних в наших условиях может быть метиленовый рас-

над исходного метилциклогексана и других цикланов, образующихся из него в результате гидрогенолиза боковой группы (циклогексан) или изомеризации с сжатием цикла (диметилциклопентаны).

Таблица 7

Состав и свойства нафтеновой части катализата метилциклогексана, полученного на $Pt—Al_2O_3$

Давление H_2 в атм	Количество вещества в г	Фракция	Свойства: пределы выкипания в °С	Свойства: n_D^{20}	Свойства: d_4^{20}	Вес в г	Выход на исходн. метилциклогексан в %	Состав в % на основе оптического анализа: транс-1,2-диметилциклопентан	цис-1,2-диметилциклопентан	транс-1,3-диметилциклопентан	цис-1,3-диметилциклопентан	метилциклогексан	циклогексан
35	57,2	I	86—90	1,4085	0,7404	3,8	2,2	30	34*	22	11	—	3
		II	90—95	1,4115	0,7464	4,4	2,8	60	15	12	8	4	—
		III	95—100	1,4205	0,7639	4,1	2,5	25	Примесь			75	—
		IV	100—100,2	1,4235	0,7695	34,3	21,4	Не исследовалась					
		V	100,2—102	1,4235	0,7698	9,6	6,3	Не исследовалась					
		Остаток		—	—	0,4							
50	65	I	84—90	1,4113	0,7451	6,6	4,6	25	8	22	45	—	—
		II	90—95	1,4123	0,7488	7,1	5,0	30	—	22	46	2	—
		III	95—99	1,4213	0,7646	6,1	4,3	Следы	—	—	—	100	—
		IV	99—99,5	1,4230	0,7694	38,8	27,3	Не исследовалась					
		V	99,5—102,0	1,4235	0,7695	3,1	2,2	Следы	—	—	—	100	—
		Остаток		—	—	2,7							

* 1,1-Диметилциклопентан.

Следующей важной реакцией является изомеризация метилциклогексана в диметилциклопентаны. В продуктах катализа нами найдены 1,2- и 1,3-диметилциклопентаны. Ни в одном случае (за исключением проведения метилциклогексана в контакте с $Pt—Al_2O_3$ при 35 атм) в катализатах не были обнаружены 1,1- диметилциклопентан и этилциклопентан, которые могли образоваться из метилциклогексана при сжатии кольца по схемам

CH_3 $\xrightarrow{H_2}$ CH_3, CH_3

CH_3 $\xrightarrow{H_2}$ C_2H_5

Однако в опыте контактирования метилциклогексана с $Pt—Al_2O_3$ при 35 атм и 460° во фракции 86—90° (табл. 7) катализата было обнаружено оптическим путем около 34% 1,1-диметилциклопентана. В дальнейшей своей работе это интересное наблюдение мы предполагаем исследовать более подробно.

Интересным является и тот факт, что в принятых условиях в присутствии силикагеля и окиси алюминия метилциклогексан претерпевает частичную изомеризацию в диметилциклопентаны. Из литературных источников известно, что в отсутствие давления ни на Al_2O_3 [28, 29], ни на SiO_2 [28] при 450° циклогексановое кольцо не претерпевает каких-либо заметных изменений. В этих же условиях циклогексен и 1-метилциклогексен-3 на Al_2O_3 [28] и SiO_2 [28] изомеризуются в соответствующие диметилциклопентены.

В 1943 г. Гензель и Ипатьев [30] при изучении превращений циклогексана на Al_2O_3 при 570—578° и 100 атм давления водорода в проточной системе показали, что в этих условиях циклогексан частично изомеризуется в метилциклопентан. Аналогичное наблюдение было сделано ранее Ипатьевым и Довгелевичем [29]. В отношении реакции дегидрогенизации метилциклогексана платина и палладий в принятых условиях проявили практически одинаковую высокую активность; родий обнаружил более высокую активность, чем рутений. Pt, Pd и Rh на силикагеле оказались более активными, чем те же металлы на окиси алюминия. Однако рутений на окиси алюминия проявил бо́льшую активность в сравнении с Ru—SiO_2. Наиболее агрессивными катализаторами в отношении глубокого разложения углеводородов оказались рутений и родий на силикагеле. Природа носителя не оказывала существенного влияния на свойства Pt- и Pd-катализаторов и значительно сказывалась в случае Ru и Rh. Будучи отложены на силикагеле, они вызывали значительное расщепление как исходного углеводорода, так и продуктов его превращений. Этот факт может быть частично обусловлен величиной удельных поверхностей (см. стр. 503) использованных носителей.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы каталитические свойства мелкодисперсных платины, палладия, родия и рутения, отложенных на окиси алюминия и окиси кремния, в превращениях метилциклогексана при 460° под давлением водорода в 20, 35 и 50 атм в проточной системе.

2. Показано, что при 460° и 20 атм давления водорода основным направлением превращений метилциклогексана является реакция дегидрогенизации его до толуола. Глубина дегидрогенизации исходного углеводорода зависит как от природы металла, так и от химической природы носителя.

3. Установлено, что, наряду с дегидрогенизацией, в принятых условиях идут процессы изомеризации метилциклогексана с образованием изомерных диметилциклопентанов, а также деметилирования и метилирования углеводородов возникающими при этом метиленовыми радикалами.

4. Найдено, что при прочих одинаковых условиях изомеризация метилциклогексана с сжатием цикла углубляется с повышением давления.

5. Изучением поведения метилциклогексана в контакте с окисями кремния и алюминия показано, что они вызывают частичную изомеризацию исходного углеводорода в диметилциклопентаны.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.V.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, Избр. труды, т. I и II, Изд. АН СССР, М.—Л. 1941.
2. С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва, Теоретические основы гидрирования жиров, Изд. АН СССР, М., 1948.
3. С. Н. Обрядчиков, Технология нефти, ч. 2, М.—Л. 1952, стр. 305.
4. А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН 62, 497 (1948); ДАН 67, 287 (1949).
5. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев и А. М. Рубинштейн, ДАН 79, 89 (1951).

6. Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН 72, 61 (1950).
7. Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ, ЖОХ 7, 328 (1937).
8. Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ, ЖОХ 9, 496 (1939).
9. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и М. И. Батуев, ДАН 41, 67 (1948)
10. А. Ф. Платэ, Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов, Изд. АН СССР, М.—Л., 1948.
11. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ, Ber. 68, 1869 (1936).
12. Б. А. Казанский, Усп. хим. 17, 641 (1948).
13. Н. Д. Зелинский и А. А. Баландин, Изв. АН СССР 7, 29 (1929).
14. А. А. Баландин, Z. phys. Chem. 3, 167, 1929; там же 4, 289 (1929).
15. А. А. Баландин, Юбилейный сборник, посвященный 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции, М.—Л., 1947, стр. 627.
16. V. Haensel, Oil a. Gas J. 48, 82 (1950).
17. V. Haensel, Petr. Process 5, 356 (1950).
18. M. L. Kastens a. R. E. Sutherland, Ind. Eng. Chem. 42, 582 (1950).
19. V. Haensel a. G. R. Donaldson, Ind. Eng. Chem. 43, 2102 (1951).
20. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 2, 269.
21. Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков и Н. Г. Бердникова, ДАН 89, 1029 (1953).
22. Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин, ДАН 3, № 4, 255 (1934).
23. F. G. Ciapetta a. I. B. Hunter, Ind. Eng. Chem. 45, 147 (1953).
24. I. W. McBain, A. M. Baker, J. Am. Chem. Soc. 48, 690 (1926); А. В. Киселев, Усп. хим. 14, 367 (1945).
25. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова, Т. Г. Трещова и Т. П. Юдкина, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 6, 1067.
26. А. В. Лозовой, М. К. Дьякова, Т. Г. Степанцева, ЖОХ 7, 1119 (1937); А. А. Баландин и Н. И. Шуйкин, ЖФХ 5, 707 (1934).
27. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостоптехиздат, Л.—М., 1949.
28. Ю. А. Арбузов, Уч. зап. МГУ 89, 70 (1945).
29. В. Н. Ипатьев и П. Довгелевич, ЖРФХО 43, 1431 (1911).
30. V. Haensel a. V. N. Ipatieff, Ind. Eng. Chem. 35, 632 (1943)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 3

И. М. ТОЛЧИНСКИЙ, Б. А. КРЕНЦЕЛЬ, А. В. ТОПЧИЕВ

ДЕСТРУКТИВНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ПЕНТАНОМ

Исследование термических и каталитических процессов превращений индивидуальных углеводородов и их смесей в различных условиях представляет несомненный интерес для расширения наших представлений о химизме и механизме сложных реакций, происходящих при термокаталитических методах переработки нефти. Наряду с многими процессами термокаталитических превращений углеводородов заслуживают внимания также реакции деструктивного алкилирования ароматических углеводородов парафиновыми, приводящие к образованию соответствующих алкилзамещенных ароматических углеводородов. Как известно, при этом происходит одновременный крекинг молекулы парафинового углеводорода и присоединение образовавшегося непредельного углеводорода к молекуле термически более устойчивого бензола или другого ароматического углеводорода.

Общее уравнение реакции деструктивного алкилирования ароматических углеводородов парафиновыми выражается следующим образом:

$$C_{(m+n)}H_{2(m+n)+2} + ArH \rightarrow C_nH_{2n+2} + ArC_mH_{2m+1}$$

В литературе предлагались различные катализаторы для реакции деструктивного алкилирования ароматических углеводородов. При алкилировании бензола 2,2,4-триметилпентаном [1] в качестве катализатора применялись: хлористый алюминий, хлористый цирконий, фтористый бор и хлористый магний. Наиболее активными оказались хлористый алюминий и хлористый цирконий; в присутствии фтористого бора и хлористого магния реакция не проходила. Продуктом реакции был третичный бутилбензол, при дальнейшем алкилировании которого образовывался дитретичный бутилбензол.

Другими авторами [2] исследовалось деструктивное алкилирование бензола н. гексаном и 2,2,4-триметилпентаном в присутствии ортофосфорной кислоты. Катализатор брался в количестве ~20% к сумме исходных реагентов. Из бензола и н. гексана при 450° и продолжительности опыта 10 час. (во вращающемся автоклаве) выход жидких продуктов реакции составлял 84% к загруженному сырью; количество газа достигало 6 л на 100 г реагирующих углеводородов. Жидкие продукты содержали 12,8% изопропилбензола, 7,1% бутилбензолов и остальное — непрореагировавшие бензол и гексан. Газ содержал 54% C_2H_6, 28% H_2 и 18% C_3H_8. В случае 2,2,4-триметилпентана, как и в присутствии хлористого алюминия, образовывался третичный бутилбензол, газообразные же продукты реакции содержали 63,2% изобутана.

В одном из патентов [3] предлагалось проводить алкилирование ароматических углеводородов парафиновыми в присутствии алюмосиликатного катализатора при температуре ~ 450°. Других данных, характеризующих условия процесса и состав получающихся продуктов, в патенте не приводится.

Таким образом, литературные публикации в области взаимодействия парафиновых углеводородов с бензолом касаются почти исключительно исследования этих превращений в присутствии хлористых металлов и фосфорной кислоты. В связи с этим представлялось интересным изучить взаимодействие бензола с низшими парафиновыми углеводородами в присутствии промышленного алюмосиликатного катализатора в условиях, близких к тем, в которых ранее нами были исследованы термические превращения н. пентана [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным сырьем служила фракция н.пентана, полученного при ректификации легкого бензина прямой гонки, и продажный бензол, предварительно отогнанный в пределах 1°. Характеристика исходного сырья приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика исходного сырья

Сырье	d_4^{20}	n_D^{20}	Пределы кипения в °С	Бромное число
Пентан	0,6297	1,3579	34—36,3	0
Бензол	0,8798	1,5009	79—80	—

Опыты проводились во вращающемся автоклаве емкостью 0,5 л. Методика проведения автоклавных опытов не отличалась от принятой нами при изучении превращений н. пентана [4]. Жидкие продукты реакции разгонялись на фракции до 60°, 60—95°, 95—122°, 122—150°, 150—200° и выше 200°. Фракции, выкипающие выше 95°, считались целевым продуктом реакции бензола с пентаном. Эти фракции затем подвергались четкой ректификации на колонне с металлической насадкой, эквивалентной по погоноразделительной способности 50 теоретическим тарелкам. Узкие фракции, полученные при четкой ректификации, характеризовались обычными физико-химическими свойствами, и некоторые из фракций исследовались при помощи спектров комбинационного рассеяния света. В балансовых опытах газообразные продукты собирались и анализировались на аппарате низкотемпературной ректификации.

Влияние температуры, времени реакции и количества катализатора на выход продуктов взаимодействия пентана с бензолом

а) **Влияние температуры.** Опыты по выяснению влияния температуры на выходы продуктов реакции проводились при загрузке бензола и пентана в эквимолекулярных количествах, времени реакции 120 мин. и количестве катализатора (промышленный шариковый алюмосиликатный катализатор) 23—25% к загрузке реагирующих углеводородов. Результаты типовых опытов этой серии представлены в табл. 2.

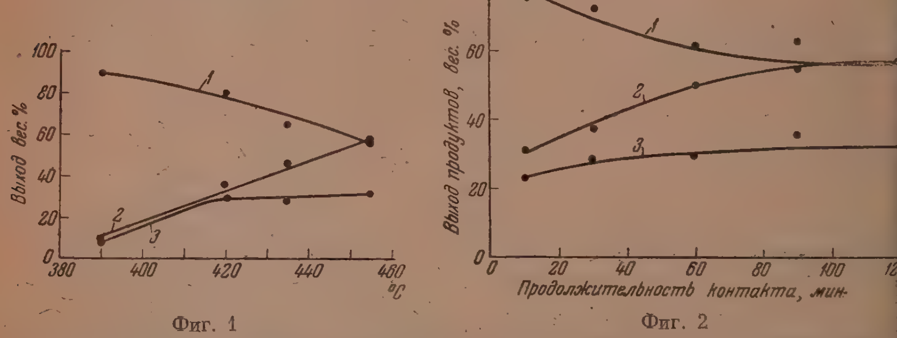
Анализ данных, содержащихся в табл. 2 и графически изображенных на фиг. 1, показывает, что с повышением температуры, в указанных условиях опытов, увеличивается выход газа за счет снижения количества жидких продуктов реакции. Этот вывод соответствует данным, полученным нами при изучении автодеструктивного алкилирования пентана на

Таблица 2

Влияние температуры на выход продуктов реакции деструктивного алкилирования бензола пентаном

Загрузка в г		Условия опыта				Выход продуктов реакции в вес. %			В том числе выход фракций с т. кип. >95° в вес. %		d_4^{20} жидких продукт. реакции
		температура в °C		давление в ати							
C_6H_6	C_5H_{12}	макс.	средн.	макс.	средн.	газ	жидкость	кокс + потери	на жидкий продукт	на загрузку	
122	113	450	455	520	425	22,7	66,5	10,8	56,0	31,7	0,7573
137	126	440	435	570	530	13,0	65,0	22,0	44,7	29,2	0,7836
137	126	425	420	430	420	3,8	80,5	15,7	35,4	28,6	0,7568
145	133	398	390	530	515	0,36	88,5	11,14	9,35	8,3	0,7460

алюмосиликатном катализаторе. Контрольные опыты, проведенные в тех же условиях с одним бензолом (без пентана), показали, что бензол не претерпевает практически заметных изменений. В связи со сказанным нецелесообразно повышение температуры реакции выше 450—460°.



Фиг. 1 Фиг. 2

Фиг. 1. (к табл. 3). Влияние температуры на выход жидких продуктов алкилирования бензола пентаном при продолжительности опытов — 120 мин. и количестве катализатора 23,5—26,6 вес.%

Кривая *1* — всего жидкого продукта; кривая *2* — фр. >95°, считая на жидкий продукт; кривая *3* — фр. >95°, считая на загрузку

Фиг. 2. Влияние времени контакта на выход жидких продуктов (к табл. 3) деструктивного алкилирования бензола пентаном.

Кривая *1* — всего жидкого продукта; кривая *2* — фр. >95°, считая на сырье; кривая *3* — фр. >95°, считая на жидкость

б) Влияние времени реакции. Опыты по выяснению влияния времени реакции на выход продуктов превращения бензола в смеси с пентаном проводились при тех же загрузках реагирующих компонентов и катализатора. Полученные результаты содержатся в табл. 3 и графически представлены на фиг. 2.

Анализ данных, содержащихся в табл. 3, показывает что увеличение времени реакции выше 60 мин. не вызывает значительного увеличения выхода продуктов реакции, выкипающих >95°, т. е. являющихся продуктами взаимодействия бензола с пентаном.

в) Влияние количества катализатора. Опыты по изучению влияния количества катализатора проводились при температуре ~450° и времени контакта 10 мин. Как видно из данных табл. 4, увеличение количества катализатора более 12% (к сырью) в исследуемых пределах практически не сказывается на выход газа и жидких продуктов реакции.

Таблица 3

Влияние времени контакта на выход продуктов реакции деструктивного алкилирования бензола пентаном

Загрузка в г		Условия опыта				Время реакции в мин.	Выход продуктов реакции в вес. %			Выход фракции с т. кип. >95° в вес. %		d_4^{20} сырого продукта
		температура в °С		давление в ати								
C_6H_6	C_5H_{12}	макс.	средн.	макс.	сред.		газ	жидкость	кокс + потери	на жидкий продукт	на загрузку	
127	118	465	462	490	480	10	6,5	75,5	18	30,3	22,9	0,7644
124	115	460	455	490	445	30	12,2	72,3	15,5	38,3	27,8	0,8019
119	111	460	455	518	459	60	18,3	61,0	20,7	49,4	30,0	0,8267
118	109	460	455	448	380	90	16,8	62,5	20,9	55,5	34,8	—
122	113	460	455	520	425	120	22,7	56,5	20,8	56,0	31,7	0,7573

Таблица 4

Влияние количества катализатора на выход продуктов

Загрузка в г		Условия опыта				Выход продуктов реакции в вес. %			Выход фракции с т. кип. >95° в вес. %		d_4^{20} продуктов реакции	Количество катализ. к загрузке в вес. %
		температура		давление в ати								
C_6H_6	C_5H_{12}	макс.	средн.	макс.	средн.	газ	жидкость	кокс	на жидкий продукт	на загрузку		
115	108	470	465	440	418	9,65	61,5	29,0	32,8	20,2	0,7718	58,8
124	116	470	468	555	522	7,3	69,0	24,0	35,0	24,2	0,7727	45,8
132	123	465	462	535	525	7,0	75,5	18,5	28,6	21,6	0,7660	26,3
127	118	465	462	425	425	5,8	84,3	9,7	27,5	23,2	0,7729	14,3
135	125	465	462	530	520	6,4	82,8	10,9	28,0	23,1	0,7655	12,7
137	128	470	460	490	457	6,1	86,8	7,15	10,45	9,05	0,7603	0,0
119*	111	470	460	490	395	21,4	63,0	15,5	20,7	13,0	0,8549	0,0

* Время контакта 120 мин.

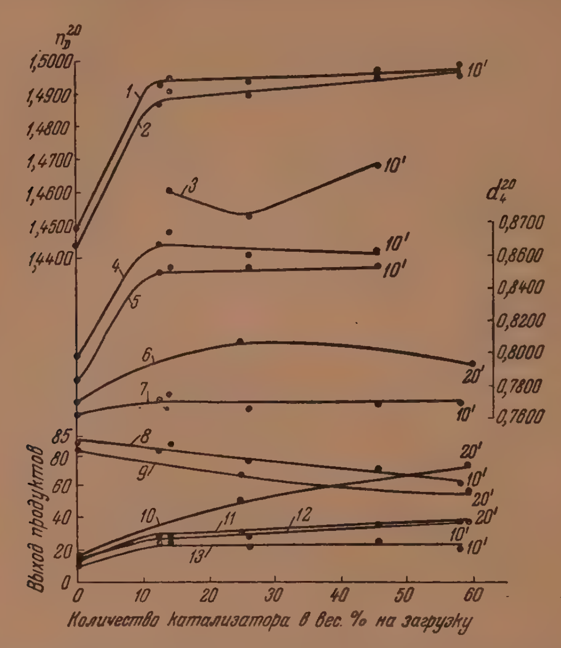
Однако в отсутствие катализатора реакция идет со значительно меньшим выходом жидкого продукта. Данные этой таблицы представлены также на фиг. 3.

Исследование жидких продуктов реакции, полученных при взаимодействии пентана с бензолом

Для исследования было взято 2000 мл жидких продуктов реакции (предварительно отогнанных от непрореагировавшего пентана из колбы с дефлегматором), которые были разогнаны на колонке высокой производительности (загрузка в колбу 2000 мл) с металлической насадкой, эквивалентной по погоноразделительной способности 30 теоретическим тарелкам. При разгонке были получены следующие широкие фракции:

Фр. I,	до 40°;	114 мл;	5,7%
Фр. II,	т. кип. 40—95°;	1173 мл;	58,4%
Фр. III,	т. кип. 95—200°;	570 мл;	28,7%
Фр. IV,	т. кип. >200°;	63 мл;	3,2%
		Потери — 80 мл	4,0%

Фракция I, выкипающая до 40°, характеризовалась следующими показателями: d_4^{20} 0,6301; n_D^{20} 1,3587; бромное число=0, процент сульфируемых=0. Таким образом, эта фракция представляла собой непрореагировавший пентан. Фракция II была повторно разогнана на более узкие фракции на той же колонке. Данные этой разгонки проведены в табл. 5.



Фиг. 3. Влияние количества катализатора на выход жидких продуктов реакции. Условия опытов: температура — 460—470°; давление — 420—520 атм; продолжительность —10 и 20 мин. На кривых *1* — n_D^{20} фракции (150—200°); *2*—n_D^{20} фракции (95—150°); *3* — n_D^{20} «сырого» продукта; *4* — плотность фракции (150—200°); *5* — плотность (95—150°); *6* — плотность «сырого» жидкого продукта; *7* — плотность «сырого» жидкого продукта; *8* — всего жидкого продукта; *9* — всего жидкого продукта; *10* — фракция > 95° на жидкий продукт; *11* — фракция >95° на загрузку; *12* — фракция>95°, считая на жидкий продукт; *13* — фракция >95°, считая на загрузку

Таблица 5

Результаты разгонки фракции с т. кип. 40—95°

Фракция	Пределы кипения в °С	Выход объемн. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Примечание
I	33,4—42,4	6,1	1,3600	0,6301	8,4 объемн. % потерь при разгонке присоединены к первым двум фракциям
II	43 —60,0	0,9	1,3802	0,6698	
III	60,4—73,0	} 10,8	1,4695	—	
IV	73,0—77,0		1,4722	—	
V	79,4—79,9	82,8	1,4998	—	
VI	Куб. ост > 80°	17,2	—	—	

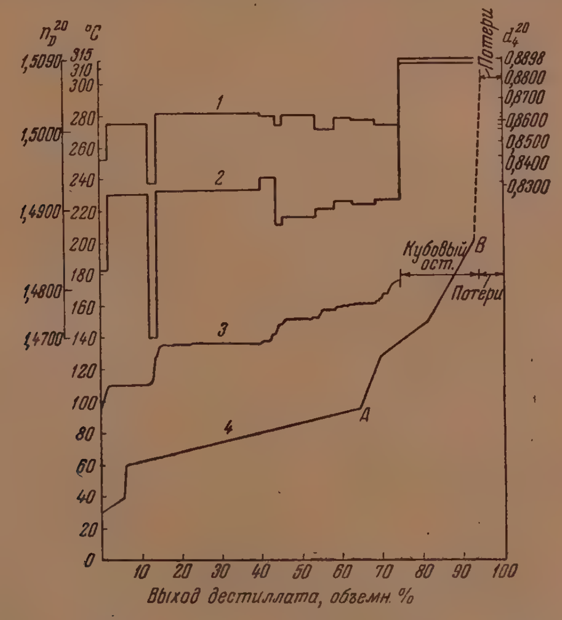
Как видно из приводимой характеристики, эти фракции (64% сульфируемых) в основном состояли из непрореагировавшего бензола, а также содержали продукты автодеструктивного алкилирования пентана. Более подробному исследованию эта фракция не подвергалась.

Фракция с т. кип. 95—200° была разогнана на три фракции, охарактеризованные следующими показателями:

Таблица 6

Фракция	Пределы кипения °С	Количество %	n_D^{20}	d_4^{20}	Мол. вес	Бромное число	Количество сульфируемых в объемн. %
I	95—122	17,8	1,4894	0,8573	115	1,36	88,4
II	122—150	42,2	1,4909	0,8564	108	1,42	95,0
III	150—200	40,0	1,4948	0,8658	124	2,03	95,1

С целью более подробной характеристики состава этой целевой фракции далее она была подвергнута четкой ректификации на колонне с насадкой, равной по погоноразделительной способности 50 теоретическим тарелкам.



Фиг. 4. Разгонка фр. (95—300°) жидкого продукта (к табл. 1) деструктивного алкилирования бензола пентаном. На кривых: *1* — плотности фракций вторичной разгонки; *2* — показатели преломления фракций вторичной разгонки; *3* — вторичная разгонка фр. 95—200° (участок *AB*); *4* — первичная разгонка

Перед ректификацией эта фракция была обработана при 0° тремя порциями (10% по объему) 86%-ной H_2SO_4. После промывки раствором NaOH, водой, перегонки над металлическим натрием и сушки над прокаленным хлористым кальцием выход продукта составил 97,5% от первоначального количества. После указанной обработки продукт характеризовался следующими свойствами: n_D^{20} 1,4935; d_4^{20} 0,8639, количество сульфируемых (смесью Каттвинкеля) 96% и бромное число 0,84.

Результаты ректификации 250 мл франции содержатся в табл. 7 и графически представлены на фиг. 4.

Таблица 7

Результаты четкой ректификации фракции с т. кип. 95—200°

№ фракции	Пределы кипения в °С	Выход в объемн. %		n_D^{20}	d_4^{20}	Мол. вес	Бромн. число	Количество сульфируемых в %
		франц.	суммарн.					
I	95 —109,0	1,8	1,8	1,4825	0,8431	—	—	—
II	109,5—111,0	10,2	12,0	1,4920	0,8597	94,0	—	96
III	111,3—128,0	2,0	14,0	0,4740	0,8313	—	—	—
IV	132,8—136,5	26,0	40,0	1,4925	0,8630	104	—	95,9
V	137,4—141,5	2,8	42,8	1,4941	0,8620	105	—	97,6
VI	140 —148,5	2,6	45,4	1,4881	0,8578	109	—	88,6
VII	150,5—152,0	8,4	53,8	1,4890	0,8627	118	—	76,0
VIII	157 —157,2	4,6	58,4	1,4900	0,8562	123	0,03	97,5
IX	158,5—159,8	4,4	62,8	1,4919	0,8614	122	0,0	97,6
X	160,3—162,0	5,8	68,6	1,4906	0,8605	117	0,0	82,0
XI	162,7—174,7	6,0	74,6	1,4912	0,8580	125	0,8	63,7
XII	> 174,7	18,6	93,2	1,5082	0,8898	—	—	—
XIII	Потери	6,8	100,0	—	—	—	—	—

Кубовый остаток (XII) в количестве 45 мл был соединен со сборной фракцией всех опытов, кипящей в пределах 200—300°, в количестве 72 мл, и смесь разгонялась из колбы с дефлегматором. Результаты этой разгонки содержатся в табл. 8.

Таблица 8

Результаты разгонки кубового остатка

Пределы кипения в °С	Выход в объемн. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Мол. вес
177—181	11,1	1,4945	0,8668	131
181—183	15,4	1,4952	0,8737	136
183—191	23,0	1,4996	0,8755	138
191—201	38,4	1,5042	0,8796	138
201—209	43,2	1,5250	0,9109	143
233—255	73,5	1,5862	0,9931	152
255—274	92,0	1,5884	0,9928	162
274—292	100,0	1,5840	0,9902	176

Более подробному исследованию кубовый остаток не подвергался. Удельный вес, молекулярный вес и коэффициент лучепреломления указывают на наличие в нем высокомолекулярных ароматических углеводородов.

Для ряда узких фракций, полученных при ректификации (фракция с т. кип. 95—200°), была вычислена молекулярная рефракция. Полученные при этом данные приведены в табл. 9.

Отдельные фракции были исследованы в лаборатории проф. М. М. Кусакова методом спектров комбинационного рассеяния света М. Серебренниковой, которой пользуемся случаем выразить нашу благодарность. Полученные при спектральном исследовании данные содержатся в табл. 10.

Таблица 9

Идентификация узких фракций продукта по величинам молекулярной рефракции

Фракция	Пределы кипения в °С	Предполагаемый углеводород	MR		Количество сульфируемых	Чистота продукта по MR
			найдено	вычислено		
II	109,5—111,0	Толуол	31,8	30,925	96	97,5
IV	132,8—136,5	Этилбензол	35,1	35,543	95,9	98,7
V	137,4—141,5	Ксилолы	35,6	36,643	97,6	97,5
VI	140 —148,5	*о*-Ксилол	37,9	36,643	88,6	96,5
VII	150,5—152,0	Изопропилбензол	40,9	40,161	76,0	98,5
VIII	157 —157,2	*н*-Пропилбензол	41,5	40,161	97,5	97,0
IX	158,5—159,8	1-Метил-3-этилбензол	41,5	40,161	97,6	97,0
X	160,3—162,0	1-Метил-4-этилбензол	39,4	40,161	82,0	98,0

Таблица 10

Результаты спектрального анализа некоторых узких фракций

Фракция	Пределы кипения в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Состав фракции
IV	132,8—136,5	1,4925	0,8630	В основном состоит из этилбензола; обнаружены следы *m*-ксилола и не исключены ничтожные следы этилциклогексана
V	137,4—141,5	1,4941	0,8620	Состоит из этилбензола и *m*-ксилола, присутствующих в относительных количествах, равных 3:1; имеется примесь *p*-ксилола и следы *о*-ксилола.
VI	140 —148,5	1,4881	0,8378	Содержит *о*-ксилол с примесью *m*- и *p*-ксилолов и изопропилбензол с примесью этилбензола и н. пропилбензола
VII	150 —152	1,4890	1,8627	Содержит изопропилбензол с примесью н. пропилбензола

Фракция, выкипающая в пределах 150,5—152,8°, в которой можно было предполагать присутствие метилэтилбензолов, была окислена щелочным раствором перманганата по известной методике. Полученная при этом кислота не плавилась до 300°, а возгонялась. Элементарный анализ кислоты показал:

	%C	%H	%O
Найдено	57,62	3,80	38,6
	58,24	3,93	38,6
Вычислено для фталевой кислоты	57,2	3,62	38,58

Навеска в 0,6458 г исследуемой кислоты обрабатывалась 46 мл метилового спирта, насыщенного хлористым водородом, на водяной бане в течение 6 час. После добавления воды выпадала белая масса кристаллов. Выход сухого продукта после перекристаллизации из пентана составил 0,4707 г. Температура плавления полученных кристаллов 60°. По литературным данным, диметиловый эфир изофталевой кислоты плавится

при 67—68°. Элементарный анализ диметилового эфира изофталевой кислоты:

	%C	%H	%O
Найдено	62,76	5,00	32,24
	62,68	5,20	32,12
Вычислено для диметилового эфира фталевой кислоты	61,80	5,15	33,05

Полученные при окислении исследуемой фракции результаты дают основание утверждать, что исследуемая фракция состоит преимущественно из метилэтилбензола.

Приведенные данные с достаточной убедительностью доказывают, что при взаимодействии пентана с бензолом на алюмосиликатном катализаторе в принятых условиях они образуют толуол, этилбензол, изомерные кислоты, изопропилбензол и другие алкилированные ароматические углеводороды.

Состав газообразных продуктов реакции

Газ, образующийся при взаимодействии бензола и пентана по результатам разгонки на аппарате низкотемпературной ректификации (ЦИАТИМ-51), содержал* компоненты, указанные в табл. 11.

Анализ газа в сочетании с результатами исследования жидких продуктов позволяет высказать некоторые соображения относительно химизма происходящих процессов при взаимодействии бензола и пентана.

Таблица 11

Анализ газа

Наименование компонентов	Содержание в объемн. %	Примечание
Водород	8,2	Уд. вес газа ~ 1,0
Метан	33,0	
Этан	40,5	
Пропан	12,8	
Изобутан	2,0	
Остаток	3,5	

В наших предыдущих работах [4] было показано, что при термическом и термокаталитическом превращении пентана на алюмосиликатном катализаторе н. пентан подвергается деструктивному алкилированию, которому предшествует крекинг пентана, например по следующим уравнениям:

$$C_5H_{12} \rightarrow C_2H_4 + C_3H_8;$$
$$C_5H_{12} \rightarrow C_4H_8 + CH_4;$$
$$C_5H_{12} \rightarrow C_3H_6 + C_2H_6.$$

В присутствии в реакционной смеси бензола образовавшиеся непредельные углеводороды могут реагировать с бензолом с получением соответствующих алкилбензолов:

$$C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_5C_2H_5;$$
$$C_6H_6 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_5C_3H_7 \text{ и т. д.}$$

Как показывают результаты определения значений изменения свободных энергий для ряда «брутто»-реакций превращений бензола и пентана, все они термодинамически возможны при той температуре, в условиях которой проводятся наши опыты. Наличие в газообразных продуктах реакций бензола и пентана этана, пропана и бутана подтверждает вероятность протекания приведенных выше реакций. Не исключена возможность, что имеет место также распад пентана на свободные радикалы, например $C_5H_{12} \rightarrow C_3H_7 + C_2H_5$ или $C_5H_{12} \rightarrow C_5H_{11} + H$, с дальнейшим взаимодействием свободных радикалов с бензолом.

Обращает на себя внимание тот факт, что, в отличие от прежних опытов аутодеструктивного алкилирования пентана, в случае превращения пен-

* Анализ производился в газовой лаборатории лаборанткой З. Нечаевой.

тана с бензолом, наблюдается резкое отличие в выходах фракции с т. кип. >95° в присутствии катализатора и без него. Эти обстоятельства, повидимому, связаны с направляющим воздействием алюмосиликатного катализатора на алкилирование бензола образующимися при распаде пентана непредельными углеводородами. Первичный акт — распад пентана — идет примерно с одинаковой глубиной как в присутствии алюмосиликатного катализатора, так и в его отсутствие, а вторичный процесс — алкилирование бензола непредельными углеводородами — ускоряется алюмосиликатным катализатором. Заслуживает специального изучения влияние других гетерогенных и гомогенных катализаторов на изучаемое превращение бензола и пентана.

ВЫВОДЫ

1. Впервые осуществлено деструктивное алкилирование бензола пентаном на алюмосиликатном катализаторе в автоклавных условиях.

2. Исследовано влияние времени реакции, температуры и количества катализатора на выход продуктов реакции.

3. Показано, что деструктивное алкилирование бензола пентаном в эквимолекулярных количествах, в автоклавных условиях, приводит к образованию смеси алкилированных ароматических углеводородов до 34 вес. %, на эквимолекулярную смесь бензола и пентана и газообразных углеводородов — до 23% на исходную смесь углеводородов.

4. Исследованы алкилированные ароматические углеводороды, полученные в автоклавных опытах, и доказано присутствие в них толуола, этилбензола, изопропилбензолов, ксилолов и метил-этил-бензола. Исследованы газообразные продукты реакции и показано наличие в газе в основном насыщенных углеводородов.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
20. VII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Гроссе, В. Н. Ипатьев, ЖОХ 6, 1514 (1936).
2. V. N. Ipatieff, V. Y. Komarewsky, H. Pines, J. Am. Chem. Soc. 58, 918 (1936).
3. A. Sachanen, S. Davis, Am. pat. 2234984.
4. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Б. А. Кренцель, И. М. Толчинский, Изв. АН СССР, ОХН 1935, № 1—2.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 3

М. А. ЧЕЛЬЦОВА, Е. А. ЧЕРНЫШЕВ и А. Д. ПЕТРОВ

О ПОВЕДЕНИИ ГАЛОИДАЛКЕНИЛОВ С КРАТНОЙ СВЯЗЬЮ В γ-, δ- И ε-ПОЛОЖЕНИЯХ В РЕАКЦИЯХ КОНДЕНСАЦИИ С ГАЛОИДАЛКИЛАМИ В ПРИСУТСТВИИ МАГНИЯ

Известно, что конденсация аллил- и металлилгалогенидов с гриньяровыми реагентами из первичных, вторичных и третичных галоидалкилов происходит с высокими выходами, что делает ее удобным методом синтеза углеводородов. В то время как введение кратной связи в β-положение по отношению к галоиду ведет к резкому усилению активности галогенидов (по сравнению с соответственными предельными галоидалкилами), введение ее в α-положение сводит активность галогенидов к нулю. Недавно нами было установлено, что совершенно аналогичное влияние оказывает также и введение кратной связи в γ-положение [1].

Было весьма интересно выяснить, будет ли такое чередование активности и неактивности продолжаться далее, т. е. при переходе к δ- и ε-галогеналкенилам. С целью выяснения этого вопроса и было предпринято настоящее исследование, в котором на новых примерах была подтверждена полная неактивность γ-галогенидов, а также было установлено, что δ-алкенил резко отличается от β-алкенила (активность его ниже почти вдвое активности соответственного предельного галоидалкила). Наконец оказалось, что галогенид с кратной связью в ε-положении активен, причем его активность мало отличается от активности соответственного предельного галоидалкила. Таким образом выяснилось, что чередование неактивности алкенилгалогенидов с повышенной их активностью обрывается уже на δ-положении, показывающем не бóльшую, как можно было ожидать, а меньшую, по сравнению с соответственным предельным галоидалкилом, активность. В случае ε-галогеналкенилов, т. е. при 5-м положении кратной связи по отношению к галоиду, вследствие далекого ее расстояния, взаимное влияние кратной связи и галоида уже приближается к нулю и по активности этот непредельный галогенид уже мало отличается от соответственного предельного.

Конденсация магнийбромметила с третичными галоидалкенилами с двойной связью в γ-, δ- и ε-положениях

Ранее нами было показано, что в то время как CH_3MgBr легко конденсируется с хлоргидрином диметилпропилкарбинола, образуя 2,2-диметилпентан, с хлоргидрином диметилаллилкарбинола этот реагент не конденсируется и не образует 4,4-диметилпентена-1 [1]. Инертность алкенилгалогенидов с γ-положением кратной связи была показана также и на примерах вторичного и первичного γ-галоидалкенилов. Продолжая указанное исследование, в настоящей работе мы установили, что и галогенид с третичной кратной связью в γ-положении: 4-бром-2,4-диметилпентен-1 также не конденсировался с CH_3MgBr. Не вступал в конденсацию с этим реагентом также и 4-бром-4-фенилпентен-1.

Совершенно иной оказалась реакционноспособность галоидалкенилов с δ-положением кратной связи. 5-Хлор-5-метилгексен-1-конденсировался с CH_3MgBr, образуя 5,5-диметилгексен-1 с выходом в 10%. Правда,

2-хлор-2-метилгексан, конденсируясь с CH_3MgBr, образовывал 2,2-диметилгексан с выходом в 20% и, следовательно, введение кратной связи в δ-положение снижало выход, но все же не до нуля, как то имело место в аналогично построенном третичном галоидалкениле с γ-положением кратной связи. Интересно отметить, что, вопреки ожиданиям, конденсация 5-бром-5-метилгексена-1 с $CH_2 = CH—CH_2MgBr$ прошла не с большим, а с меньшим выходом, чем в случае CH_3MgBr. Озонирование образовавшегося 4,4-диметилоктадиена-1,7 указало на наличие в нем примеси 4,4-диметилоктадиена-2,6.

Если кратные связи могли сблизиться при конденсации галоидалкенилов, то нельзя исключать и возможности частичного передвижения кратной связи из δ- в γ-положение и в исходном 5-бром-5-метилгексене-1, чем и может быть объяснен относительно невысокий выход продуктов конденсации в случае δ-галогенидов, и притом меньший при конденсации с $CH_2 = CH—CH_2MgBr$ по сравнению с конденсацией с CH_3MgBr. Конденсацией 6-бром-6-метилгептена-1 с CH_3MgBr был получен с выходом в 13% еще не описанный в литературе 6,6-диметилгептен-1. Очевидно, таким образом, что кратная связь в ε-положении (5-положении от галоида) уже не оказывает никакого влияния на активность этого алкенилгалогенида.

Конденсация гриньярова реагента из первичного δ-галоидалкенила с третичными галоидалкилами

Ранее было показано [1], что бромистый γ-бутенилмагний не вступает в реакцию с хлоргидрином трибутилкарбинола, в то время как бромистый бутилмагний с данным хлоридом и в тех же условиях давал тетрабутилметан с выходом в 15%. Продолжая эти опыты, мы в настоящем исследовании показали, что первичный нормальный галогенид с двойной связью в δ-положении вступал в реакцию конденсации, в отличие от его аналога с кратной связью в γ-положении, как с трибутилхлорметаном так и с трипропилхлорметаном и с триметилхлорметаном. Выходы колебались в пределах от 6 до 12 %, т. е. были несколько ниже, чем в случае изученного нами ранее [2] синтеза тетраалкилметанов состава $C_{12}—C_{19}$, получавшихся конденсацией трибутилхлорметана и трипропилхлорметана с предельными первичными галоидалкилами в аналогичных условиях в присутствии сулемы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Взаимодействие бромгидрина метилфенилаллилкарбинола с CH_3MgBr. Реакция, как и в случае конденсации этого реагента с галоидгидрином диметилаллилкарбинола, не прошла. Был выделен лишь продукт омыления исходного бромида — метилфенилаллилкарбинол.

2. Взаимодействие 4-бром-2,4-диметилпентена-1 с CH_3MgBr. 2,4-Диметилпентен-1-ол-4 был получен из хлористого металлила и ацетона по методу Яворского с выходом в 46%. Всего было получено 300 г спирта. Из спирта действием PBr_3 был получен бромид 4-бром-2,4-диметилпентен-1 с выходом в 23,5%; т. кип. 50—52° (30 мм); n_D^{20} 1,4645; d_4^{20} 1,1450; найдено MR 42,73; вычислено MR 41,83. При прибавлении бромида в количестве 86 г к избытку CH_3MgBr наблюдалось повышение температуры. По окончании приливания бромида смесь нагревалась на водяной бане. Затем большая часть эфира отгонялась и смесь снова нагревалась до 60—70° в течение 10 час. Разгонкой были выделены три фракции:

Фр. I, т. кип. 80—83°; n_D^{20} 1,4170; 10 г
Фр. II, т. кип. 97—100°; n_D^{20} 1,4220; d_4^{20} 0,7287; 3 г
Фр. III, т. кип. 213—215°; n_D^{20} 1,4785; 16,5 г; выход 33,5 %

Фракции I и II были идентифицированы как смеси 2,4-диметилпентадиенов-1,3 и 1,4; к ним примешан лишь в виде следов 2,4,4-триметилпентен (повидимому, 2,4,4-триметилпентен-2), о чем позволяет судить анализ по спектрам комбинационного рассеяния света — частота 756 $см^{-1}$. Фракция III представляет собой циклодимер 2,4-диметилпентадиена. Наличие четвертичного атома углерода и двух двойных связей здесь было показано по частотам: 373, 343, 575, 766, 905, 927, 935, 1125, 1150, 1266, 1304, 1356, 1377, 1427, 1628, 1641, 1677, 2998 $см^{-1}$. В продуктах озонирования обнаружены: муравьиная кислота и нелетучая кислота, серебряная соль которой содержит 31,16% Ag. Повидимому, углеводород имеет то же строение, что циклодимер 2,4-диметилпентадиена-1,3, полученный Мережковским [1]. При окислении этого углеводорода должна получиться дикетокислота, серебряная соль которой содержит 30, 95% Ag

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ \text{(цикл)} \\ CH_3 \quad CH_3 \\ CH_3 \quad CH_3 \\ | \\ C \\ CH_3 \;\; CH_2 \end{array}$$

3. Взаимодействие 5-хлор-5метилгексена-1 с CH_3MgBr и 5-бром-5-метилгексана-1 с $CH_2 = CH - CH_2MgBr$. 5-Хлор-5-метилгексен-1 был синтезирован через 2-метилгексадиен-1,5, получившийся по схеме Яворского приливанием к Mg смеси хлористого изобутенила и бромистого аллила. 2-Метилгексадиен-1,5 имел т. кип. 86—88°; d_4^{20} 0,7257; n_D^{20} 1,4180; найдено *MR* 33,7; вычислено *MR* 33,59; был получен с выходом 30%.

Далее присоединением HCl по схеме

$$C=\underset{\underset{C}{|}}{C}-C-C-C=C \xrightarrow{HCl} C-\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{C}{|}}{C}}-C-C-C=C$$

был получен 5-хлор-5-метилгексен-1 с 50%-ным выходом и т. кип. 131—132° (748 мм); n_D^{20} 1,4330; d_4^{20} 0,8842; найдено *MR* 38,95; вычислено *MR* 38,93; найдено 26,99% Cl; вычислено для $C_7H_{13}Cl$—26,79% Cl; вычислено *M* 132,5; найдено *M* 130,5.

При конденсации 132 г 5-хлор-5-метилексена-1 с CH_3MgBr 5,5-диметилгексен-1 был получен в количестве 11 г, т. е. с выходом в 10%; т. кип. 100—102°; n_D^{20} 1,4030; d_4^{20} 0,7136; найдено *MR* 38,80; вычислено *MR* 38,68.

По указанному выше пути был проведен синтез-5-бром-5-метилгексена-1 с т. кип. 87—89° (95 мм); d_4^{20} 1,1664; n_D^{20} 1,4605; найдено *MR* 41,59; вычислено для $C_7H_{13}Br$ *MR* 41,82

Найдено %: C 47,57; H 7,60; Br 45,08
$C_7H_{13}Br$. Вычислено %: C 47,45; H 7,41; Br 45,14

Бромид в количестве 330 г был прибавлен к $CH_2 = CH - CH_2MgBr$, полученному из 400 г бромистого аллила. Смесь нагревалась 20 час. на водяной бане, затем по отгонке эфира 10 час. при температуре 80—90°.

Получено 12,4 г 4,4-диметилоктадиена-1,7 по схеме

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - Br + CH_2 = CH - CH_2MgBr \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - CH_2 - CH = CH_2,$$

т. е. выход составил лишь 5%; т. кип. 145—148°; d_4^{20} 0,7647; n_D^{20} 1,4330; найдено M 138,4; вычислено M 138,1

Найдено %: C 86,0; H 13,88
$C_{10}H_{18}$. Вычислено %: C 86,55; H 13,05

Было проведено гидрирование 4,4-диметилоктадиена-1,7 в 4,4-диметилоктан с т. кип. 152—154°; n_D^{20} 1,4132; d_4^{20} 0,7225; найдено MR 49,09; вычислено MR 49,38. Спектр комбинационного рассеяния света по частотам 756, 913, 931, 1196, 1231 см$^{-1}$ подтвердил наличие в данном углеводороде четвертичного углерода в середине цепи.

4,4-Диметилоктадиен-1,7 был подвергнут озонированию. Идентифицированы: муравьиная кислота — по каломели; уксусная кислота — по серебряной соли с содержанием Ag — 64,64%; диметилянтарная кислота с т. пл. 137°, найдено M 153,2; вычислено M 146; найдено 59,92% Ag; вычислено 59,96% Ag. Была идентифицирована также β,β′-диметиладипиновая кислота. Найдено 55,17% Ag; вычислено 55,50% Ag.

Спектр комбинационного рассеяния света углеводорода по частотам: 769, 912, 937, 1196, 1235 и 750, 910, 930, 1200, 1250 см$^{-1}$ подтвердил наличие в нем четвертичного углеродного атома и двух двойных связей на концах цепи в α,α′-положении, с небольшой, однако, подмесью также и углеводорода с двойными связями в β,β′-положении. Таким образом, как из данных окисления, так и на основании спектров, следует, что к 4,4-диметилоктадиену-1,7 подмешан 4,4-диметилоктадиен-2,6. Малый выход указанного диена — целевого продукта синтеза — побудил нас выяснить характер остальных продуктов; оказалось, что 50% падает на исходный бромид (5-бром-5-метилгексен-1) и 30% на диолефин — продукт его дегидрогалоидирования.

4. Взаимодействие 6-бром-6-метилгептена-1 с CH_3MgBr. Исходным продуктом для получения 6-бром-6-метилгептена-1 явился фурфурол. Гидрированием при 150° и начальном давлении 100 атм 2,6 кг фурфурола были превращены в 1900 г тетрагидрофурфурилового спирта с т. кип. 170—175°, а из последнего действием PBr_3 было получено 520 г тетрагидрофурфурилбромида. Тетрагидрофурфурилбромид был переработан в 1-пентен-ол-5, а из последнего был получен в количестве 572 г 5-бромпентен-1 с т. кип. 125—126°. Из 5-бромпентена-1 через гриньяров реагент и ацетон был синтезирован 6-метилгептен-1-ол-6. Из 149 г (1 г-мол.) 5-бромпентена-1 и 24 г Mg было приготовлено магнийорганическое соединение. К последнему при 0° было прибавлено 45 г (0,8 г-мол.) ацетона. После нагревания на водяной бане смесь охлаждалась и разлагалась 10%-ной уксусной кислотой. Опыт был повторен несколько раз и из 572 г 5-бромпентена-1 было получено 304 г 6-метилгептен-1-ола-6 с т. кип. 162° (756 мм); n_D^{20} 1,4380; d_4^{20} 0,8423; найдено MR 39,93; вычислено для $C_8H_{16}O$ MR 40,20; найдено OH, по Церевитинову, 12,20%; вычислено OH 13,20%.

6-Бром-6-метилгептен-1 получался в следующих условиях. К 110 г свежеперегнанного трехбромистого фосфора постепенно было прибавлено

154 г 6-метилгептен-1-ола-6 в смеси с 20 г сухого пиридина при —5°. Из смеси был выделен бромид с т. кип. 65—66° (20 мм) в количестве 115 г. Опыт был повторен и всего было синтезировано 230 г бромида с d_4^{20} 1,1163; n_D^{20} 1,4640; найдено *MR* 47,24; для $C_8H_{15}Br$ вычислено *MR* 46,23. При прибавлении к CH_3MgBr,, полученному из 36 г магния (1,5 г-мол.), 114 г (0,6 г-мол.) 6-бром-6-метилгептена-1 повышения температуры не наблюдалось. После прибавления всего бромида реакционная масса нагревалась 10 час., затем была удалена большая часть эфира и снова реакционная смесь нагревалась 10 час. при 60—70°. Опыт повторялся. Продукт реакции с т. кип. 128—130° был выделен на колонке в 18 теоретических тарелок в количестве 20 г (выход 10%), n_D^{20} 1,4220; d_4^{20} 0,7465; найдено *MR* 42,94; вычислено для C_9H_{18} *MR* 43,30; иодное число найдено 205; вычислено 202; найдено: 85,80% C; 14,22% H; вычислено для C_9H_{18} 85,62% C; 14,38% H.

Методом комбинационного рассеяния света по частотам 1645, 2998 и 1296 см$^{-1}$ показано, что углеводород содержит четвертичный углеродный атом и двойную связь в α- и частично в β-положениях. При озонировании получены муравьиная кислота и кислота с т. пл. 34° и мол. весом 144,5. Анализ серебряной соли дал 43,35% Ag. Диметилкапроновая кислота $C_8H_{16}O_2$ имеет мол. вес 144,23 и серебряная соль ее содержит 42,96% Ag. Следовательно, полученный углеводород является еще не описанным в литературе 6,6-диметилгептеном-1 с примесью порядка 5% 6,6-диметилгептена-2, констатируемой лишь оптическим путем. (В продуктах озонирования не удалось здесь обнаружить ни уксусной, ни диметилвалериановой кислот.)

6,6-Диметилгептен-1 был прогидрирован в 2,2-диметилгептан с т. кип. 128°; n_D^{20} 1,4030; d_4^{20}, 7157, что близко к данным, указываемым в литературе для 2,2-диметилгептана (т. кип. 130,4°; n_D^{20} 1,4024; d_4^{20} 0,7105).

5. **Реакция δ-пентенилмагнийбромида с 5-хлор-5-бутилнонаном.** Из 80 г (0,54 мол.) бромистого δ-пентенила и 12,8 г магния в 150 мл абсолютного эфира получен гриньяров реагент; к нему добавлено 5 г сулемы и затем при 15—25° в течение 5 час. прибавлен по каплям 5-хлор-5-бутилнонан в количестве 100 г (0,46 мол.). После прибавления хлорида перемешивание продолжалось еще в течение 3 час., после чего смесь нагревалась при температуре кипения эфира еще 3 часа. При этом выделялся обильный белый осадок. Смесь перемешивалась при комнатной температуре еще в течение двух дней (~20 час.), после чего разлагалась водой и 10%-ной HCl; эфирный слой промыт слабым раствором соды, водой, соединен с эфирной вытяжкой и высушен над $CaCl_2$. Эфир отогнан и остаток разогнан в вакууме. При разгонке выделено 67,6 г продукта отщепления HCl 5-бутилнонена-4 с т. кип. 90—93° (10 мм); n_D^{20} 1,4369; 3,8 г фракции с т. кип. 93—139° (10 мм) и 6,9 г трибутил-δ-пентенилметана (6,6-дибутилдецена-1) с т. кип. 139—141° (10 мм); n_D^{20} 1,4480; d_4^{20} 0,7987; найдено *MR* 84,83; вычислено *MR* 85,00; выход 6,1% от теоретич.

	Найдено %:	C 85,75;	85,82;	H 14,28	14,34
$C_{18}H_{36}$.	Вычислено %:	C 85,62;		H 14,38	

6. **Реакция δ-пентенилмагнийбромида с 4-хлор-4-пропилгептаном.** В реакцию было взято 74,5 г (0,5 мол.) δ-пентенилбромида, 12 г (0,5 мол.) магния и 70,5 г (0,4 мол.) 4-хлор-4-пропилгептана. Реакция проводилась тем же методом и в тех же условиях, что и реакция 5. После соответствующей обработки эфир был отогнан и остаток разогнан в вакууме. При разгонке получено 43,6 г продукта отщепления HCl 4-пропилгептена-3 с т. кип. 62—65° (20 мм) и n_D^{20} 1,4348; 2,3 г фр. с т. кип. 64—123° (20 мм) и 7,1 г трипропил-δ-пентенилметана (6,6-дипропилноне-

на-1) с т. кип. 123—125° (20 мм); n_D^{20} 1,4408 d_4^{20} 0,7825; вычислено MR 71,11; найдено MR 70,98 выход 8,4% от теорет.

Найдено %: C 85,52; 85,74 H 14,28; 14,30
$C_{15}H_{30}$. Вычислено %: C 85,62 H 14,38

7. Реакция δ-пентенилмагнийбромида с трет. хлористым бутилом. Реакция проводилась тем же методом и в тех же условиях, что и реакция 5. Во время реакции наблюдалось выделение газа изобутилена. В реакцию взято 149 г (1 мол.) δ-пентенилбромида, 24 г магния и 73,5 г (0,8 мол.) третичного хлористого бутила. Разгонка продуктов проводилась на колонке в 18 теоретических тарелок. При этом выделено 8,6 г фракции с т. кип. 101—105,5°, n_D^{20} 1,4108; d_4^{20} 0,7186, представляющей собой диизобутилен, а также 11,7 г триметил-δ-пентенилметана (6,6-диметилгептена-1) с т. кип. 125,5—126,5° (758 мм); n_D^{20} 1,4212; d_4^{20} 0,7395; вычислено MR 43,33; найдено MR 43,16. Выход составляет 11,7%.

Найдено %: C 85,72; 85,78 H 14,30; 14 28
C_9H_{18}. Вычислено %: C 85,63; H 14,37

Выражаем глубокую благодарность М. И. Батуеву, которым проведен спектральный анализ полученных углеводородов.

ВЫВОДЫ

1. На новых примерах конденсации с CH_3MgBr 4-бром-4-фенилпентена-1 и 4-бром-2,4-диметилпентена-1 подтверждена неактивность в реакциях конденсации галоидалкенилов с γ-положением двойной связи.

2. На примерах конденсации 5-хлор-5-метилгексена-1 с CH_3MgBr и 5-бром-5-метилгексена-1 с $CH_2=CH-CH_2MgBr$, а также $CH=CH_2-CH_2-CH_2-CH_2MgBr$ с трибутилхлорметаном, с трипропилхлорметаном и триметилхлорметаном показано, что галоидалкенилы с δ-положением кратной связи, как третичные, так и первичные, конденсируются с выходами олефинов, в два раза более низкими, чем в случае соответственных предельных галоидалкилов.

3. На примере конденсации 6-бром-6-метилгептена-1 с CH_3MgBr показано, что двойная связь в ε-положении от атома галоида уже не оказывает влияния на активность галоидалкенила, взаимодействующего с гриньяровыми реагентами с теми же выходами, что соответственные предельные галоидалкилы. Таким образом, показано, что чередование неактивности галоидалкенила (при α- и γ-положениях кратной связи) с активностью (весьма высокой в случае β-положения и невысокой в случае δ-положения) обрывается на δ-галоидалкенилах.

4. Впервые синтезированы: 6-метилгептен-1-ол- 6,6-бром-6-метилгептен-1, 6,6-диметилгептен-1 (двумя методами), 6,6-дипропилнонен-1 и 6,6-дибутилдецен-1. Сняты спектры комбинационного рассеяния света ряда полученных соединений.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступила
8. V. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, М. А. Чельцова, Е. А. Чернышев, Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 6, 1087.
2. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, ДАН 86, № 5, 957 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 3

Д. Н. АНДРЕЕВ, Б. Н. ДОЛГОВ, Э. В. КУХАРСКАЯ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ПРОПИОНОВОЙ И ИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТ

Сложные кремнеорганические эфиры, производные алкилсиланов, изучены еще недостаточно подробно. В литературе описаны преимущественно ацетоксипроизводные, содержащие у атома кремния алкильные [1—4], алкенильные [5], хлоралкильные [6] или арильные [7] радикалы. Сложных кремнеорганических эфиров более высших одноосновных кислот известно очень мало [8, 9]. В частности, почти совершенно не описаны производные пропионовой и изомасляной кислот. Известно лишь четыре представителя последнего типа: тетрапропионат кремния [10], тетрабутират кремния [11], этилсилилтрипропионат и диэтилсилилдипропионат кремния. Последние два вещества описаны в патенте [12].

В настоящей статье описывается синтез и свойства двенадцати сложных кремнеорганических эфиров пропионовой и изомасляной кислот, из которых десять получены впервые. Все они являются производными метил- и этилсиланов и содержат у атома кремния различные количества алкильных радикалов и ацилоксигрупп. Получались они взаимодействием алкилхлорсиланов с Na-солями кислот [2] по реакции:

$$R_{4-x}SiCl_x + xNaOOCR' \rightarrow R_{4-x}Si(OOCR')_x + xNaCl.$$

Полученные эфиры представляют собой бесцветные, прозрачные жидкости, легко гидролизуемые водой. С увеличением числа ацилоксигрупп у атома кремния скорость гидролиза заметно увеличивается. Это обстоятельство не позволило, в частности, определить молекулярные веса у алкилтриацилоксисиланов. Удельные веса синтезированных сложных эфиров закономерно повышаются по мере замены метильного или этильного радикалов на ацилоксигруппу. Показатели же преломления изменяются следующим образом: при замене метильных радикалов на ацилоксигруппы показатели преломления закономерно повышаются, при замене же этильных радикалов на те же ацилоксигруппы показатели преломления, наоборот, немного понижаются.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все синтезы проводились по следующей методике. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, соединенным с системой осушителей воздуха, механической мешалкой с ртутным затвором и капельной воронкой вносилось 0,1—0,5 г-мол. Na-соли кислоты, предварительно высушенной при 100—110° в течение 4 час., 100—500 мл сухого, свежеперегнанного над металлическим Na петролейного эфира, и из капельной воронки при перемешивании приливался раствор алкилхлорсилана в сухом петролейном эфире (1 : 1). Реакция сопровождалась разогреванием реакционной смеси. После введения алкилхлорсилана смесь нагревалась при перемешивании 8—12 час. при температуре кипения петролейного эфира.

Таблица 1

№ по пор.	Наименование эфира	Формула	Т. кип. в °C (p мм. рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	M		MR		Выход в %
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	
I	Триметилсилилпропионат	$(CH_3)_3SiOOCC_2H_5$	122—123 (757)	0,8614	1,3931	147	146,23	40,51	40,30	41,1
II	Диметилсилилдипропионат	$(CH_3)_2Si(OOCC_2H_5)_2$	83,5—84 (10)	1,0057	1,4086	197	204,26	50,17	50,32	61,7
III	Метилсилилтрипропионат	$CH_3Si(OOCC_2H_5)_3$	139 (15)	1,0939	1,4140	—	262,30	59,91	50,34	50,9
IV	Триэтилсилилпропионат	$(C_2H_5)_3SiOOCC_2H_5$	83—85 (14)	0,8885	1,4202	183	188,31	53,66	54,19	63,8
V	Диэтилсилилдипропионат	$(C_2H_5)_2Si(OOCC_2H_5)_2$	108,5—109,5 (13)	0,9896	1,4193	232	232,32	59,32	59,58	45,9
VI	Этилсилилтрипропионат	$C_2H_5Si(OOCC_2H_5)_3$	119 (5)	1,0660	1,4180	—	276,33	64,22	64,97	51,5
VII	Триметилсилилизобутират	$(CH_3)_3SiOOCCH(CH_3)_2$	43,5—44 (20)	0,8501	1,3950	166	160,26	45,10	44,93	47,3
VIII	Диметилсилилдиизобутират	$(CH_3)_2Si[OOCCH(CH_3)_2]_2$	95—95,5 (13)	0,9751	1,4057	234	232,32	59,35	59,58	72,9
IX	Метилсилилтриизобутират	$CH_3Si[OOCCH(CH_3)_2]_3$	126—127 (12)	1,0223	1,4090	—	304,38	73,97	74,23	26,3
X	Триэтилсилилизобутират	$(C_2H_5)_3SiOOCCH(CH_3)_2$	88 (14)	0,8743	1,4190	200	202,34	58,59	58,82	65,3
XI	Диэтилсилилдиизобутират	$(C_2H_5)_2Si[OOCCH(CH_3)_2]_2$	123—125 (19)	0,9538	1,4160	268	260,37	68,77	68,84	53,2
XII	Этилсилилтриизобутират	$C_2H_5Si[OOCCH(CH_3)_2]_3$	129 (5)	1,0144	1,4140	—	318,41	78,81	78,86	35,9

По охлаждении жидкая часть реакционной смеси отделялась от осадка солей фильтрованием через пористый стеклянный фильтр в атмосфере сухого воздуха, петролейный эфир отгонялся, а продукты реакции дважды фракционировались в вакууме в струе сухого воздуха.

Константы синтезированных сложных эфиров приведены в табл. 1, аналитические данные — в табл. 2. Выход сложных эфиров дан из расчета на узкокипящую фракцию, указанную в таблице, после второй фракционировки. Молекулярный вес эфиров определялся криоскопическим методом в бензоле, эфирные числа — омылением навески вещества раствором KOH в этиленгликоле [13], молекулярная рефракция вычислялась по Варрику [14]. Определение количества кремния производилось путем минерализации навески эфира смесью концентрированных H_2SO_4 и HNO_3. Для соединений I, II, VII и VIII этим путем определить кремний не удалось; для них приводятся данные элементарного анализа на углерод и водород.

Таблица 2

№ по пор.	Эфирное число		Количество Si в %		Количество C в %		Количество H в %	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
I	379	383	—	—	49,69	49,27	9,89	9,65
II	541	549,3	—	—	47,14	47,03	7,88	7,89
III	650	642	10,72	10,69	—	—	—	—
IV	302	297	14,42	14,90	—	—	—	—
V	488	482	11,87	12,08	—	—	—	—
VI	618	609	9,93	10,15	—	—	—	—
VII	350	350	—	—	52,13	52,45	9,74	10,06
VIII	485	483	—	—	51,49	51,68	8,71	8,67
IX	577	552	9,32	9,22	—	—	—	—
X	277	277	13,48	13,86	—	—	—	—
XI	423	428	10,34	10,78	—	—	—	—
XII	528	526	8,97	8,81	—	—	—	—

ВЫВОДЫ

Взаимодействием Na-солей пропионовой и изомасляной кислот с метил- и этилхлорсиланами синтезировано двенадцать сложных кремнеорганических эфиров, из которых десять описываются впервые.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступила
19.V.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. R. O. Sauer, W. J. Patnode, J. Am. Chem. Soc. 67, 1548 (1945).
2. H. A. Schuyten, J. W. Weaver, J. D. Reid, J. Am. Chem. Soc. 69, 2110 (1947).
3. R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 68, 138 (1946).
4. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, А. А. Богданова, ДАН 94, 697 (1954).
5. K. C. Frisch, P. A. Goodwin, R. E. Scott, J. Am. Chem. Soc. 74, 4584 (1952).
6. F. C. Boye, H. W. Post, J. Org. Chem. 17, 1386 (1952).
7. Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, Ф. Ф. Мачус, ДАН 87, 233 (1952).
8. Д. Н. Андреев, Л. Л. Щуковская, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 1, 135.
9. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов, М. Г. Воронков, ЖОХ 24, № [illegible] (1954).
10. F. G. Launing, J. Am. Chem. Soc. 75, 1596 (1953).
11. К. Д. Петров, М. И. Иткина, ЖОХ 17, 220 (1947).
12. C. A. Mac Kenzie, M. Schoffman, Ам. пат. 2537073 (9/1 1951); C. A 45, 3410 (1951).
13. Л. И. Петрова, О. В. Шварц, Анализ синтетических душистых веществ 1941, стр. 65, Пищепромиздат
14. E. Warrick, J. Am. Chem. Soc. 68, 2455 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 3

К. А. АНДРИАНОВ, Н. Н. СОКОЛОВ, Е. Н. ХРУСТАЛЕВА, Л. Н. ЮКИНА

О РЕАКЦИИ ЭПИХЛОРГИДРИНА И ГЛИЦИДНОГО СПИРТА С ОРГАНОХЛОРСИЛАНАМИ

Взаимодействие α-окисей с органогалогенсиланами до сих пор мало зучено. Имеются лишь две работы, посвященные реакции окиси этилена органохлор (бром) силанами. В одной из них [1] описаны продукты взаимодействия некоторых органохлорсиланов с окисью этилена по реакции:

$$R_nSiCl_{4-n} + (4-n)\, \overset{O}{CH_2\ CH_2} \rightarrow R_nSi\,(OCH_2CH_2Cl)_{4-n}.$$

Во второй работе [2] изучалась реакция метилтрибромсилана и диметилибромсилана с окисью этилена. Между тем реакции окисей с органогалоенсиланами представляют интерес в том отношении, что дают возможность олучения связи Si—O—C без выделения галоидоводородов. Эта особенность данных реакций используется, например, в некоторых случаях получения полиорганосилоксанов [3] и для разделения азеотропов кремнийорганических соединений [4].

Нами изучены реакции эпихлоргидрина и глицидного спирта (глицида) органохлорсиланами; найдено, что эти реакции протекают по уравнениям:

$$R_nSiCl_{4-n} + (4-n)\, \overset{O}{CH_2\ CHCH_2Cl} \rightarrow R_nSi\,(OCH_2\underset{Cl}{CH}CH_2Cl)_{4-n}. \quad (1)$$

$$R_nSiCl_{4-n} + (4-n)\, \overset{O}{CH_2\ CHCH_2OH} \rightarrow R_nSi\,(OCH_2\underset{Cl}{CH}CH_2OH)_{4-n}. \quad (2)$$

В результате реакций по уравнению (1) получены соединения, формулы некоторые свойства которых даны в табл. 1, а по уравнению (2)— в табл. 2. пыты показали, что реакции по приведенным схемам во всех случаях дут экзотермически; особенно большой тепловой эффект наблюдается при еакциях с трифункциональными органохлорсиланами. Кроме того, оказлось, что реакционноспособность α-оксидного кольца настолько велика, го реакция взаимодействия гидроксильной группы глицида с хлором рганохлорсилана в описанных условиях не идет или же проходит в очень лабой степени. Найдено, что полученные соединения легко гидролизуются, собенно в присутствии соляной кислоты.

Известно, что в случае несимметричных α-окисей реакция раскрытия ксидного кольца может протекать по двум направлениям. Так, например, 5] окись изобутилена с HCl дает $^2/_3$ 1-хлор-2-метилпропанола-2 и $^1/_3$ -хлор-2-метил-пропанола-1. Поэтому с целью выяснения строения полуенных по уравнениям (1) и (2) соединений продукт реакции триметил-

Таблица 1

Наименование вещества	Формула	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	Температура замерзания в °C	d_4^{20}	n_D^{20}	MR найдено	MR вычислено
Метил-2,3-хлортрипропоксисилан	$CH_3Si(OCH_2-CH(Cl)-CH_2Cl)_3$	—	—83—85	1,3452	1,4906	88,50	89,51
Демитил-2,3-хлордипропоксисилан	$(CH_3)_2Si(OCH_2-CH(Cl)-CH_2Cl)_2$	160—165 (37)	—93—97	1,2720	1,4772	64,80	69,70
Триметил-2,3-хлорпропоксисилан	$(CH_3)_3Si(OCH_2-CH(Cl)-CH_2Cl)$	96—100 (66)	—55—57	1,1094	1,4456	45,4	49,0
Метил-2,3-хлордипропоксисилан	$CH_3SiH(OCH_2-CH(Cl)-CH_2Cl)_2$	173—175 (34)	—55—57	1,3740	1,4782	58,8	65,3
Этил-2,3-хлортрипропоксисилан	$C_2H_5Si(OCH_2-CH(Cl)-CH_2Cl)_3$	—	—47	1,3740	1,4880	91,2	94,0
Диэтил-2,3-хлордипропоксисилан	$(C_2H_5)_2Si(OCH_2-CH(Cl)CH_2Cl)_2$	150—200 (36)	—89	—	1,4815	—	—
Триэтил-2,3-хлорпропоксисилан	$(C_2H_5)_3Si(OCH_2-CH(Cl)-CH_2Cl)$	65—70 (100)	—68	1,0776	1,4492	61,7	63,0
Этил-2,3-хлордипропоксисилан	$C_2H_5SiH(OCH_2CH(Cl)-CH_2Cl)_2$	185—190 (34)	—60—65	1,2992	1,4790	65,7	70,44
Фенил-2,3-хлортрипропоксисилан	$C_6H_5Si(OCH_2CH(Cl)-CH_2Cl)_3$	—	—68	1,3666	1,5247	106,10	107,61
2,3-хлортетрапропоксисилан	$Si(OCH_2CH(Cl)-CH_2Cl)_4$	—	—76	1,4590	1,5017	106,9	109,0

лорсилана с эпихлоргидрином

$$(CH_3)_3SiCl + \overset{O}{\widehat{CH_2\,CH}}CH_2Cl \rightarrow \begin{cases} (CH_3)_3SiOCH_2CHClCH_2Cl & (а) \\ ClCH_2-\underset{OSi(CH_3)_3}{CH}-CH_2Cl & (б) \end{cases} \quad (3)$$

ыл подвергнут гидролизу. Гидролиз рассматриваемых в уравнении (3) соединений, ;ак нами установлено, идет с образованием оответствующих алкилгидроксисиланов и ;ихлоргидрина. В данном случае, если реакция идет в направлении (а), продуктами гидролиза явились бы триметилгидроксисилан :- и β-дихлоргидрин:

$$(CH_3)_3SiOCH_2CHClCH_2Cl + H_2O \rightarrow (CH_3)_3SiOH + HOCH_2CHClCH_2Cl$$

Направление (б) дало бы триметилгидроксисилан и α-γ-дихлоргидрин:

$$ClCH_2-\underset{OSi(CH_3)_3}{CH}-CH_2Cl + H_2O \rightarrow (CH_3)_3SiOH + ClCH_2CHOHCH_2Cl.$$

Известно, что из α-β-дихлоргидрина действием щелочей нельзя получить эпихлоргидрин и последний получается только из α-γ-дихлоргидрина. Поставленные опыты гидролиза продукта реакции (3) и последующего получения эпихлоргидрина из образовавшегося дихлоргидрина дали отрицательный результат, в противоположность контрольному опыту, поставленному с чистым α-γ-дихлоргидрином. Следовательно, реакции (1) и (2) представляют истинный ход процесса и структуру полученных соединений.

Помимо органохлорсиланов проведены реакции эпихлоргидрина и глицида с тетрахлорсиланом. В процессе работы проверены и уточнены различные методы получения эпихлоргидрина и глицида. Следует отметить, что продукты взаимодействия органохлорсиланов с глицидным спиртом, органо-2-хлор-3-гидроксипропоксисиланы, гидролитически и термически нестойки, поэтому многие из них не удалось ректифицировать без разложения; при анализе их встречались большие трудности.

Таблица 2

Наименование вещества	Формула	Т. кип. °C (р мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Количество OH в %		Количество Cl в %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
Триметил-2-хлор-3-гидроксипропоксисилан	$(CH_3)_3SiOCH_2CHClCH_2OH$	82—84 (18)	1,1331	1,4443	8,9	9,31	19,4	19,41
Диметил-2-хлор-3-гидроксидипропоксисилан	$(CH_3)_2Si(OCH_2CHClCH_2OH)_2$	108 (20)	1,2267	1,4720	11,7	12,27	25,6	25,57
Метил-2-хлор-3-гидрокситрипропоксисилан	$CH_3Si(OCH_2CHClCH_2OH)_3$	97 (16)	1,3219	1,4837	13,8	13,72	28,7	28,6

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение эпихлоргидрина

Эпихлоргидрин синтезирован нами взаимодействием α-γ-дихлоргидрина и гидрата окиси кальция [6]. Исходный α-γ-дихлоргидрин получали методом насыщения глицерина хлористым водородом [7]. При этом весьма удобным способом получения непрерывного тока хлористого водорода оказалась реакция гидролиза четыреххлористого кремния:

$$SiCl_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4HCl.$$

Для выполнения этой реакции в реактор, снабженный обратным холодильником, термометром, капельной воронкой и мешалкой с герметическим затвором, загружали воду и нагревали ее до 70—80°. Из капельной воронки постепенно вводили смесь четыреххлористого кремния и толуола в весовых соотношениях 1 : 1. Кончик капельной воронки находился над водой. Толуол является разбавителем. Хлористый водород, пройдя осушительную систему, направлялся в сосуд с глицерином.

Выход α-γ-дихлоргидрина 68% от теорет.; т. кип. 72—76° (14 мм); уд. вес 1,359±0,005; содержание хлора 53—55% (теоретически 54,9%). Эпихлоргидрин в наших опытах имел т. кип. 115—118°, содержание хлора 37,0—38,0% (теоретически 37,8%) и эпоксигрупп 44,0—46,6% (теоретически 46,7%).

2. Получение глицидного спирта

Глицидный спирт получали действием едкого натра на α-монохлоргидрин глицерина [8]. Выход глицида 55—60%; т. кип. 61—63° (12 мм); содержание эпоксигрупп 54% (теоретически 58,01%). Характеристики органохлорсиланов и тетрахлорсилана, применявшихся при синтезах, даны в табл. 3.

Таблица 3

Наименование силана	Формула	Т. кип. в °С	Содержание хлора в %
Метилтрихлорсилан	CH_3SiCl_3	67	71,4
Диметилдихлорсилан	$(CH_3)_2SiCl_2$	69,5	55,1
Триметилхлорсилан	$(CH_3)_3SiCl$	57	32,7
Метилдихлорсилан	CH_3SiHCl_2	41	61,6
Этилтрихлорсилан	$C_2H_5SiCl_3$	97,5	65,4
Диэтилдихлорсилан	$(C_2H_5)_2SiCl_2$	129	45,2
Триэтилхлорсилан	$(C_2H_5)_3SiCl$	143	23,4
Этилдихлорсилан	$C_2H_5SiHCl_2$	74,5	54,8
Фенилтрихлорсилан	$C_6H_5SiCl_3$	201	50,3
Тетрахлорсилан	$SiCl_4$	56	83,4

3. Реакции эпихлоргидрина с органохлорсиланами

Метил-2,3-хлортрипропоксисилан. В колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и мешалкой с герметическим затвором, помещали 27,7 г (0,3 мол.) эпихлоргидрина. При перемешивании в течение 2 час. прибавляли 14,9 г (0,1 мол.) метилтрихлорсилана. Реакция начиналась при введении нескольких капель метилтрихлорсилана и шла с незначительным выделением тепла. Температуру в колбе регулировали скоростью введения метилтрихлорсилана в пределах 27—35°. После введения всего метилтрихлорсилана реакционную смесь перемешивали при данной температуре еще 9 час. до полного исчезновения хлор-

иона, по Фольгарду, и эпоксигрупп. Затем продукт был вакуумирован. Получено 38,3 г метил-2,3-хлортрипропоксисилана. Выход 89,9% от теорет.; n_D^{20} 1,4906; d_4^{20} 1,1452.

Найдено %: C 28,49; H 4,30; Si 6,22; Cl 49,18
$C_{10}H_{18}O_3SiCl_6$. Вычислено %: C 28,11; H 4,21; Si 6,57; Cl 49,83

Диметил-2,3-хлордипропоксисилан получен аналогично из 28,8 г (0,3 мол.) эпихлоргидрина и 19,3 г (0,15 мол.) диметилдихлорсилана. Диметилдихлорсилан вводился в реакционную смесь в течение 3 час. Разогревание смеси наблюдалось лишь в первый момент. После прогревания смеси в течение 10 час. при 30—35° продукт был подвергнут разгонке в вакуум-аппарате. Получено диметил-2,3-хлордипропоксисилана 18,3 г; т. кип. 160—165° (37 мм); выход 38,9%; n_D^{20} 1,4772; d_4^{20} 1,2720.

Найдено %: C 31,94; H 5,12; Si 8,20; Cl 44,07
$C_8H_{16}O_2SiCl_4$. Вычислено %: C 30,58; H 5,09; Si 8,93; Cl 45,17

Триметил-2,3-хлорпропоксисилан получен аналогично из 31,4 г (0,33 мол.) эпихлоргидрина и 36,1 г (0,33 мол.) триметилхлорсилана. Триметилхлорсилан вводили в реакционную смесь в течение 3 час. Прогревание велось 10 час. при 30—35°. Продукт был подвергнут вакуумной разгонке. Получено триметил-2,3-хлорпропоксисилана 10,2 г; т. кип. 96—100° (66 мм); выход 15,3%; n_D^{20} 1,4456; d_4^{20} 1,1094.

Найдено %: C 35,83; H 7,16; Si 13,27; Cl 35,50
$C_6H_{14}OSiCl_2$. Вычислено %: C 35,82; H 6,96; Si 13,76; Cl 35,27

Метил-2,3-хлордипропоксисилан получен аналогично из 37,0 г (0,4 мол.) эпихлоргидрина и 23,0 г (0,2 мол.) метилдихлорсилана. Метилдихлорсилан вводили в реакционную смесь в течение 3 час. Реакция шла с большим выделением тепла. Прогревание велось 10 час. при 30—35°. Продукт был перегнан в вакууме. Получено метил-2,3-хлордипропоксисилана 26,0 г.; т. кип. 173—175° (34 мм): выход 43,3%; n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 1,3740

Найдено %: C 29,34; H 5,66; Si 8,95; Cl 47,23
$C_7H_{14}O_2SiCl_4$. Вычислено %: C 28,01; H 4,66; Si 9,35; Cl 47,23

Этил-2,3-хлортрипропоксисилан получен аналогично из 27,7 г (0,3 мол.) эпихлоргидрина и 16,4 г (0,1 мол.) этилтрихлорсилана. Этилтрихлорсилан вводили в реакционную смесь в течение 2,5 час. при нагревании; прогревание реакционной смеси продолжалось 10 час. при 38—40°. Продукт был вакуумирован от не вошедших в реакцию компонентов. Получено этил-2,3-хлортрипропоксисилана 38,8 г; выход 88,1%; n_D^{20} 1,4880; d_4^{20} 1,3740.

Найдено %: C 30,31; H 5,00; Si 5,58; Cl 48,26
$C_{11}H_{20}O_3SiCl_6$. Вычислено %: C 29,94; H 4,53; Si 6,36; Cl 48,25

Диэтил-2,3-хлордипропоксисилан получен аналогично из 27,7 г (0,3 мол.) эпихлоргидрина и 23,5 г (0,15 мол.) диэтилдихлорсилана. Диэтилдихлорсилан вводили в реакционную смесь в течение 3 час. при нагревании. Затем реакционную смесь перемешивали при 40—50° в течение 10 час. Перегонкой в вакууме получено диэтил-2,3-хлордипропоксисилана 5,2 г; т. кип. 150—200° (36 мм); выход 10,1%; n_D^{20} 1,4815.

Найдено %: C 34,21; H 6,09; Si 7,95; Cl 41,68
$C_{10}H_{21}O_2SiCl_4$. Вычислено %: C 35,10; H 5,84; Si 8,21; Cl 41,47

Триэтил-2,3-хлорпропоксисилан получен аналогично из 18,5 г (0,2 мол.) эпихлоргидрина и 30,1 г (0,2 мол.) триэтилхлорсилана. Триэтилхлорсилан вводили в реакционную смесь в течение 1,5 часа при 40—50°. Затем

реакционную смесь перемешивали при 40—50° в течение 10 час. Перегонкой в вакууме получено триэтил-2,3-хлорпропоксисилана 15,8 г; т. кип. 65—70° (100 мм), выход 32,6%; n_D^{20} 1,4492; d_4^{20} 1,0776.

Найдено %: C 45,27; H 9,40; Si 11,60; Cl 30,22
$C_9H_{20}OSiCl_2$. Вычислено %: C 44,53; H 8,22; Si 10,90; Cl 29,18

Этил-2,3-хлордипропоксисилан получен аналогично из 37,0 г (0,4 мол.) эпихлоргидрина и 25,8 г (0,2 мол.) этилдихлорсилана. Реакционную смесь перемешивали при 30—35° в течение 12 час. Продукт перегнан в вакууме. Получено этил-2,3-хлордипропоксисилана 46,7 г; т. кип. 185—190° (34 мм); выход 74,5%; n_D^{20} 1,4790; d_4^{20} 1,2992.

Найдено %: C 30,21: H 5,40; Si 8,83; Cl 45,17
$C_8H_{16}O_2SiCl_4$. Вычислено %: C 30,58; H 5,09; Si 8,93; Cl 45,16

Фенил-2,3-хлортрипропоксисилан получен аналогично из 36,0 г (0,3 мол.) эпихлоргидрина и 27,4 г (0,1 мол.) фенилтрихлорсилана. Реакцию проводили при нагревании в течение 1,5 часа. Реакционную смесь перемешивали еще 18 час. при 40—45°. Продукт был вакуумирован от не вошедших в реакцию компонентов. Получено фенил-2,3-хлорпропоксисилана 43,1 г; выход 67,9%; n_D^{20} 1,5247; d_4^{20} 1,3666.

Найдено %: C 37,00; H 3,90; Si 5.96; Cl 44,74
$C_{15}H_{20}O_2SiCl_6$. Вычислено %: C 36,82; H 3,70; Si 5,74; Cl 44,51

2,3-Хлортетрапропоксисилан получен аналогично из 37 г (0,4 мол.) эпихлоргидрина и 17 г (0,1 мол.) тетрахлорсилана. Реакция проходила довольно бурно. Тетрахлорсилан вводили медленно, в течение 6 час. при 35—40°. Затем реакционную смесь перемешивали при данной температуре еще 12 час. Продукт реакции был вакуумирован от не вошедших в реакцию компонентов. Получено 2,3-хлортетрапропоксисилана 48,7 г; выход 89,4%; n_D^{20} 1,5017; d_4^{20} 1,4590. Продукт не удалось получить в достаточно чистом виде.

Найдено %: C 27,37; H 4,06; Si 5,14; Cl 51,94
$C_{12}H_{20}O_4SiCl_8$. Вычислено %: C 26,68; H 3,71; Si 5,19; Cl 52,55

4. Реакции глицида с органохлорсиланами

Триметил-2-хлор-3-гидроксипропоксисилан. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и хлоркальциевой трубкой, помещали 16,2 г (0,2 мол.) глицидного спирта. При охлаждении и перемешивании вводили 21,7 г (0,2 мол.) триметилхлорсилана, поддерживая температуру 25—28°. При введения триметилхлорсилана реакционную смесь нагревали 2 часа при 40—50° до отсутствия хлор-иона и эпоксидных групп. Полученный продукт перегоняли под вакуумом. Было выделено 35 г триметил 2-хлор-3-гидроксипропоксисилана; т. кип. 82—84° (18 мм); выход 99%; n_D^{20} 1,4443; d_4^{20} 1,1331. Очистка и идентификация продуктов реакции с глицидом затруднялась слабой побочной реакцией атомов хлора в органохлорсиланах с гидроксильной группой глицида.

Найдено %: C 40,4; H 8,5; Si 14,9: Cl 19,4; OH 8,9
$C_6H_{15}O_2SiCl$. Вычислено %: C 39,43; H 8,28; Si 15,39; Cl 19,41; OH 9,31

Диметил-2-хлор-3-гидроксидипропоксисилан. Аналогично из 32,4 г (0,4 мол.) глицидного спирта и 25,6 г (0,2 мол.) диметилдихлорсилана было получено 55 г диметил-2-хлор-3-гидроксипропоксисилана; т. кип. 108° (20 мм); выход 99%; n_D^{20} 1,4720; d_4^{20} 1,2267.

Найдено %: C 34,8; H 6,6; Si 8,8; Cl 25,6; OH 11,7
$C_8H_{18}O_4SiCl_{12}$. Вычислено %: C 34,64; H 6,54; Si 10,10; Cl 25,57; OH 12,27

Метил-2-хлор-3-гидрокситрипропоксисилан. Аналогично из 24,3 г (0,3 мол.) глицидного спирта и 15,0 г (0,1 мол.) метилтрихлорсилана получено 27 г метил-2-хлор-3-гидрокситрипропоксисилана; т. кип. 97° (16 мм); выход 75%; n_D^{20} 1,4837; d_4^{20} 1,3219.

Найдено %: C 32,6; H 5,9; Si 6,9; Cl 28,7; OH 13,8
$C_{10}H_{21}O_6SiCl_3$. Вычислено %: C 32,29; H 5,69; Si 7,54; Cl 28,62; OH 13,72

Метил-2-хлор-3-гидроксидипропоксисилан. Аналогично из 16,2 г (0,2 мол.) глицидного спирта и 11,6 г (0,1 мол.) метилдихлорсилана получено 25 г метил-2-хлор-3-гидроксидипропоксисилана; выход 95%; n_D^{20} 1,4725. Полученный продукт, как и все описанные ниже, вследствие большой вязкости, перегонке не подвергался, а перед анализом был вакуумирован 2 часа при 20°.

Найдено %: C 31,4; H 6,2; Si 9,3; Cl 26,5; OH 13,1
$C_7H_{16}O_4SiCl_2$. Вычислено %: C 31,93; H 6,09; Si 10,64; Cl 26,99; OH 12,92

Диэтил-2-хлор-3-гидроксидипропоксисилан. Аналогично из 16,2 г (0,2 мол.) глицидного спирта и 15,6 г (0,1 мол.) диэтилдихлорсилана получено 30 г диэтил-2-хлор-3-гидроксидипропоксисилана; выход 98%; n_D^{20} 1,4770; d_4^{20} 1,2063.

Найдено %: C 40,0; H 7,9; Si 8,9; Cl 22,7; OH 12,0
$C_{10}H_{22}O_4SiCl_2$. Вычислено %: C 39,33; H 7,26; Si 9,17; Cl 23,24; OH 11,14

Этил-2-хлор-3-гидрокситрипропоксисилан. Аналогично из 24,3 г (0,3 мол.) глицидного спирта и 16,3 г (0,1 мол.) этилтрихлорсилана получено 24 г этил-2-хлор-3-гидрокситрипропоксисилана; выход 62%; n_D^{20} 1,4880; d_4^{20} 1,3142

Найдено %: C 34,1; H 6,6; Si 7,5; Cl 26,6; OH 12,4
$C_{11}H_{23}O_6SiCl_3$. Вычислено %: C 34,24; H 6,02; Si 7,26; Cl 27,58; OH 13,22

Этил-2-хлор-3-гидрокситрипропоксисилан. Аналогично из 16,2 г (0,2 мол.) глицидного спирта и 12,9 г (0,1 мол.) этилдихлорсилана получено 25 г этил-2-хлор-3-гидроксиди-пропоксисилана; выход 93%; n_D^{20} 1,4810.

Найдено %; C 34,8; H 6,5; Si 9,8; Cl 24,8; OH 12,5
$C_8H_{18}O_4SiCl_2$. Вычислено %: C 34,65; H 6,54; Si 10,10; Cl 25,59; OH 12,27

Фенил-2-хлор-3-гидрокситрипропоксисилан. Аналогично из 16,2 г (0,2 мол.) глицидного спирта и 13,9 г (0,066 мол.) фенилтрихлорсилана получено 24 г фенил-2-хлор-3-гидрокситрипропоксисилана; выход 85%; n_D^{20} 1,5210; d_4^{20} 1,3256.

Найдено %: C 40,0; H 6,0; Si 5,9; Cl 24,4; OH 12,5
$C_{15}H_{23}O_6SiCl_3$. Вычислено %: C 41,51; H 5,34; Si 6,45; Cl 23,34; OH 12,57

2-Хлор-3-гидрокситетрапропоксисилан. Аналогично из 16,2 г (0,2 мол.) глицидного спирта и 8,5 г (0,05 мол.) тетрахлорсилана получено 15 г 2-хлор-3-гидрокситетрапропоксисилана; выход 67%; n_D^{20} 1,4925.

Найдено %: C 30,8; H 5,6; Si 5,5; Cl 29,2; OH 15,7
$C_{12}H_{24}O_6SiCl_4$. Вычислено %: C 30,89; H 5,19; Si 6,01; Cl 30,42; OH 14,56

5. Гидролиз триметил-2,3-хлорпропоксисилана и идентификация дихлоргидрина глицерина

а) В коническую колбу с термометром поместили 44 г (0,22 мол.) триметил-2,3-хлорпропоксисилана, 18 г (1 мол.) дистиллированной воды, 45 г соляной кислоты удельного веса 1,17 и непрерывно взбалтывали в течение 1 час. 30 мин. В процессе взбалтывания наблюдалось разогревание реакционной смеси до 30—35° и разделение на три слоя. После гидролиза реакционная смесь была разделена в делительной воронке. Верхний слой перегнали и получили 14,5 г (выход 81%) гексаметилдисилоксана;

т. кип. 101°. Нижний слой перегнали под вакуумом и получили 19,5 г (выход 68%) дихлоргидрина глицерина; т. кип. 87—88° (5 мм).

б) В колбу Кляйзена поместили 16 г (0,124 мол.) дихлоргидрина глицерина, полученного при гидролизе триметил-2,3-хлорпропоксисилана и 13 г дистиллированной воды.

В фарфоровую чашку отвесили 7,8 г свежепрокаленной окиси кальция, которую затем погасили 5 г воды. Гашеная известь была перенесена в колбу Кляйзена, которую затем энергично взбалтывали в течение 1 час. 30 мин. до разделения слоев. Отделившуюся жидкость отогнали при 62—70° (60 мм). Отогнанная жидкость была разделена на два слоя в делительной воронке. Нижний слой отделен и перегнан при атмосферном давлении. Эпихлоргидрина при этом не получили.

Аналогично был проведен контрольный опыт с α-γ-дихлоргидрином глицерина и получено 4,9 г (выход 39,5%) эпихлоргидрина, т. кип. 115—118°, и содержанием эпоксигрупп 43,3%.

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что реакция взаимодействия эпихлоргидрина с органохлорсиланами приводит к получению органо-2,3-хлорпропоксисиланов. В процессе работы синтезированы и изучены свойства десяти новых соединений с общей формулой:

$$R_nSi(OCH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2Cl)_{(4-n)},$$

где

$$R = CH_3-,\ C_2H_5- \text{ и } C_6H_5.$$

2. Глицидный спирт реагирует с органохлорсиланами за счет раскрытия эпоксидного кольца. Гидроксильная группа в описанных условиях не реагирует или реагирует в очень слабой степени. Синтезированы девять новых соединений из глицидного спирта и органохлорсиланов с общей формулой:

$$R_nSi(OCH_2CHCl-CH_2OH)_{(4-n)}.$$

3. Установлено, что у несимметричных α-окисей при взаимодействии с органохлорсиланами реакция раскрытия оксидного кольца протекает по схеме:

$$R_3SiCl + \overbrace{CH_2-CH}^{O}-CH_2Cl \rightarrow R_3Si-OCH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2Cl$$

Электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
13.V.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Sauer, W. Patnode, J. Am. Chem. Soc. 67, 1548 (1945).
2. W. Gilliam, R. Meals, R. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 68, 1161 (1946).
3. Герм. пат. 802895, 803079 и др.
4. Ам. пат. 2389802.
5. K. Michael, Ber. 39, 2789 (1906).
6. Синтезы органических препаратов. Сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 573.
7. Синтезы органических препаратов. Сб. 1, ИЛ, М., 1949, стр. 213.
8. И. Губен, Методы органич. химии, т. 3, вып. 1. ОНТИ, М.—Л., 1934, стр. 252.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 3

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, А. С. АТАВИН и В. В. ЖЕБРОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВИНИЛОВЫХ И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 6. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ПЕНТАЭРИТРИТОМ

Ранее было показано, что при взаимодействии простых виниловых эфиров с гликолями [1,2], глицерином [3, 4] и поливиниловым спиртом [5] образуются циклические ацетали. В результате реакции глицерина с простыми виниловыми эфирами, в зависимости от условий, нами были получены неполные циклические ацетали, триацеталь и циклические ацетали глицерина, содержащие алкоксиацетальную группу. В связи с этим представляло интерес исследовать реакцию взаимодействия простых виниловых эфиров с таким многоатомным спиртом, как пентаэритрит, имеющим четное количество гидроксильных групп, что является благоприятным условием для образования циклического ацеталя пентаэритрита.

При взаимодействии виниловых эфиров с пентаэритритом в первую очередь можно ожидать следующего направления реакции:

$$(HOCH_2)_2C(CH_2OH)_2 + 4CH_2{=}CHOR \xrightarrow{HCl} \left[(HOCH_2)_2C(CH_2OH)CH_2OCH(OR)CH_3 \right] \qquad (I)$$

где $R - C_2H_5$, C_4H_9.

$$\downarrow$$

$$\left[(HOCH_2)_2C(CH_2OCH(OR)CH_3)_2 \right] \qquad (II)$$

$$\downarrow$$

$$\left[HOCH_2C(CH_2OCH(OR)CH_3)_3 \right] \qquad (III)$$

$$\downarrow$$

$$\left[\begin{array}{ccc} \overset{OR}{|}\quad & & \overset{OR}{|} \\ CH_3CHOCH_3 & & CH_2OCHCH_3 \\ & C & \\ CH_3CHOCH_2 & & CH_2OCHCH_3 \\ \underset{OR}{|} & & \underset{OR}{|} \end{array}\right] \qquad (IV)$$

При этом должны образоваться смешанные ацетали пентаэритрита и одноатомных спиртов с различной степенью замещения гидроксильных групп многоатомного спирта [(I), (II), (III) и (IV)]. Однако при проведении настоящего исследования указанных ацеталей выделено не было.

Исходя из прежних работ и экспериментальных данных настоящей работы, вероятней предположить, что взаимодействие винилалкиловых эфиров с пентаэритритом, приводящее в конечном результате к образованию бициклического ацеталя пентаэритрита, происходит по следующей схеме:

$$\begin{array}{ccc} HOCH_2 & & CH_2OH \\ & C & \\ HOCH_2 & & CH_2OH \end{array} + CH_2 = CHOR \xrightarrow{HCl}$$

$$\xrightarrow{HCl} \left[\begin{array}{ccc} & & \overset{OR}{|} \\ HOCH_2 & & CH_2OCHCH_3 \\ & C & \\ HOCH_2 & & CH_2OH \end{array}\right] \rightarrow$$

(I)

где $R - C_2H_5$: C_4H_9

$$\xrightarrow{HCl} \left[\begin{array}{cccc} HOCH_2 & & CH_2O & \\ & C & & CHCH_3 \\ HOCH_2 & & CH_2O & \end{array}\right] + HOR$$

(V)

Вначале образуется неполный ацеталь пентаэритрита (I), который затем переходит в циклический ацеталь (V) с выделением одноатомного спирта. В дальнейшем неполный циклический ацеталь пентаэритрита реагирует со следующей молекулой винилалкилового эфира, образуя смешанный циклический ацеталь пентаэритрита (VI); последний же превращается в бициклический ацеталь пентаэритрита (VII) по следующей схеме:

$$\left[\begin{array}{cccc} & OCH_2 & & CH_2OH \\ CH_3CH & & C & \\ & OCH_2 & & CH_2OH \end{array}\right] + CH_2 = CHOR \xrightarrow{HCl}$$

(V)

$$\rightarrow \left[\begin{array}{cccc} & & & \overset{OR}{|} \\ & OCH & & CH_2OCHCH_3 \\ CH_3CH & & C & \\ & OCH_2 & & CH_2OH \end{array}\right] \rightarrow$$

(VI)

$$\rightarrow CH_3CH\begin{matrix} OCH_2 \\ \\ OCH_2 \end{matrix} C \begin{matrix} CH_2O \\ \\ CH_2O \end{matrix} CHCH_3 + HOR$$

(VII)

В ходе исследования нами были выделены: бициклический ацеталь пентаэритрита (VII), диалкоксиацетали и самые спирты. Образование диалкоксиацеталей при синтезе бициклического ацеталя пентаэритрита (VII), очевидно, в основном идет за счет взаимодействия виниловых эфиров со спиртами, выделяющимися во время реакции циклизации. Настоящее исследование показало, что бициклический ацеталь пентаэритрита (VII) образуется при различных соотношениях исходных компонентов, в том числе и при избытке винилалкиловых эфиров. Ацеталь пентаэритрита (VII) был получен Ньюлондом [6] при взаимодействии пентаэритрита с ацетиленом в присутствии окиси ртути и фтористого бора.

Рассматривая реакцию образования бициклического ацеталя пентаэритрита (VII), вероятно можно предположить, что циклизация смешанного ацеталя пентаэритрита (I) и последующая циклизация ацеталя (VI) происходит быстрее, чем присоединение винилалкиловых эфиров ко всем четырем гидроксилам пентаэритрита. Как уже отмечалось, при синтезе бициклического ацеталя (VII) выделяется одноатомный спирт, который, реагируя со свободным алкилвиниловым эфиром, образует соответствующий ацеталь.

Таким образом, часть винилового эфира расходуется на образование диалкилацеталей. В связи с этим для получения максимального выхода бициклического ацеталя пентаэритрита (VII) синтез его проводился в избытке винилалкиловых эфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза ацеталей служили: винилэтиловый эфир с т. кип. 35,9°; d_4^{20} 0,7533; n_D^{20} 1,3778; винил-н.-бутиловый эфир. с т. кип. 93,7—93,8°; d_4^{20} 0,7791; n_D^{20} 1,4029, и пентаэритрит с т. пл. 253°.

а) Взаимодействие винилэтилового эфира с пентаэритритом при отношении 7,1 : 1 в молях. В колбу, снабженную мешалкой, ртутным затвором, обратным холодильником и термометром, помещено 20 г пентаэритрита, 75,3 г винилэтилового эфира и прибавлено 6 капель соляной кислоты (0,084 г HCl); температура реакционной смеси поднялась до 78°. Продукт реакции имел темный цвет; после нейтрализации поташом он был разогнан из колбы Фаворского. При вакуумной разгонке были выделены следующие фракции:

Фр. I	т. кип.	до 33°	(35 мм);	4,5 г
Фр. II	т. кип.	до 28°	(22 мм);	9 г
Фр. III.	т. кип.	106—110°	(9 мм);	13 г (после перегонки закристаллизовалась)
Остаток				65 г — смолистая масса

Фракция I представляла собой этиловый спирт с примесью диэтилацеталя. Фракция II после повторной перегонки имела т. кип. 20° (22мм) n_D^{20} 1,3820 и отвечала диэтилацеталю (по литературным данным [7] n_D^{20} 1,3820). Фракция III была подвергнута перекристаллизации из спирта и имела т. пл. 40°; молекулярный вес, определенный криоскопически в бензоле; найдено M 186; для $C_9H_{16}O_4$ вычислено M 188

Найдено %: C 57,76; 57,67; H 8,23; 8,50
Вычислено %: C 57,42; H 8,56

Выделенное вещество представляет собой бициклический ацеталь пентаэритрита (VII).

б) Взаимодействие винилбутилового эфира с пентаэритритом при отношении 2,24 : 1 в молях. 20 г пентаэритрита и 32,8 г винилбутилового эфира помещались в колбу и после перемешивания в течение 10 мин. добавлялось 15 капель соляной кислоты (0,210 г HCl), после чего температура реакционной смеси самопроизвольно повысилась до 72°, затем жидкость вскипела и температура поднялась до 128°.

Реакционная масса содержала небольшой осадок, который был отделен от жидкости. Осадок был промыт ацетоном, высушен и отвечал пентаэритриту.

Жидкая часть после нейтрализации поташом была подвергнута разгонке и получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 117—122° 11 г; n_D^{20} 1,3997

Фр. II, т. кип. 58—65° (при 7 мм); 10 г; n_D^{20} 1,4096

Фр. III, т. кип. 98—106° (при 7 мм); 13 г;

Остаток 10 г

Фракция I после повторной перегонки имела т. кип. 117—118,5°; n_D^{20} 1,3990; d_4^{20} 0,8105 и соответствовала бутиловому спирту, константы которого по литературным данным [8]: т. кип. 117—118°; n_D^{20} 1,3983. Бутилового спирта выделено 9,6 г.

Фракция II была подвергнута повторной перегонке, после которой имела т. кип. 60—61° (7 мм); n_D^{20} 1,4090; d_4^{20} 0,8269, и отвечала дибутилацеталю (выделено 8 г). По литературным данным [9] константы его n_D^{20} 1,4090; d_4^{20} 0,8267.

Фракция III, закристаллизовавшаяся при стоянии, была перекристаллизована из спирта, после чего имёла т. пл. 40°. Найдено *M* 186 (криоскопически в бензоле); для $C_9H_{16}O_4$ вычислено *M* 188. Выделенное вещество представляло собой бициклический ацеталь пентаэритрита (VII).

в) Взаимодействие винилбутилового эфира с пентаэритритом при отношении 5,2 : 1 в молях. В колбу загружено 20 г пентаэритрита, 76,4 мл винилбутилового эфира и после 30-минутного перемешивания добавлено 15 капель соляной кислоты (0,21 г HCl); температура поднялась до 130°. Реакционная смесь представляла собой маслообразную массу, темнеющую на воздухе. После нейтрализации поташом продукты реакции были подвергнуты разгонке, в результате получены следующие ее фракции:

Фр. I, т. кип. 116—125°: 12 г

Фр. II, т. кип. 58—62 (при 7 мм); 20 г

Фр. III, т. кип. 98—110° (при 7 мм); 29 г

Остаток 33 г

При повторной перегонке из фракции I было выделено 10 г вещества с т. кип. 117—118°; n_D^{20} 1,3992, отвечающего бутиловому спирту.

Фракция II после повторной разгонки имела т. кип. 60—61° (7 мм); n_D^{20} 1,4099: d_4^{20} 0,8269 и отвечала дибутилацеталю.

Из фракции III путем перекристаллизации из спирта было выделено кристаллическое вещество (21 г) с т. пл. 40°. Найдено *M* 187; для $C_9H_{16}O_4$ вычислено *M* 186. Вещество отвечает бициклическому ацеталю пентаэритрита (VII).

ВЫВОДЫ

1. Изучалось взаимодействие винилалкиловых эфиров (этилового и бутилового) с пентаэритритом при различном отношении компонентов.

2. Показано, что при взаимодействии винилалкиловых эфиров с пентаэритритом в присутствии соляной кислоты образуются: бициклический ацеталь пентаэритрита, диалкилацетали и спирты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.I.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн и др., Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 4, 671
2. М. Ф. Шостаковский, В. В. Жебровский и М. А. Меделяновская, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 4, 683
3. М. Ф. Шостаковский, В. В. Жебровский и М. А. Меделяновская, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 1, 166
4. М. Ф. Шостаковский, В. В. Жебровский и М. А. Меделяновская, Изв. АН СССР, ОХН 1955 № 2, 354.
5. М. Ф. Шостаковский. В. В. Жебровский и М. А. Меделяновская, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 3, 535.
6. J. A. Nieuwland, R. R. Vogt, H. Foohey, J. Am. Chem. Soc. 1018 (1930)
7. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, 1952, стр. 203.
8. Краткий справочник химика, 1951 стр. 166.
9. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, ЖОХ 16, 6,937 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 3

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, М. И. БАТУЕВ, И. А. ЧЕКУЛАЕВА,
А. Д. МАТВЕЕВА

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТАНОЛАМИНОВ

Изучение химических свойств и оптическое исследование ряда моновиниловых эфиров гликолей и полигликолей показало, что их химическая инертность в ряде характерных для виниловых эфиров реакций [1] объясняется образованием в них межмолекулярной водородной связи, которая как бы «блокирует» водород гидроксильной группы [2]. Как известно, водородная связь типа N — H....O, O — H....N и N—H...N также имеет место и оптически констатировалась у различного рода соединений (аминов, амидов и др.), подобно водородной связи типа O—H...O у спиртов и кислот жирного ряда, моновиниловых эфиров гликолей, полигликолей и т. д. В связи с наблюдающейся химической инертностью виниловых эфиров этаноламинов ($CH_2{=}CHOCH_2CH_2NH_2$, $CH_2{=}CHOCH_2CH_2NHR$) нами было допущено образование в этих соединениях водородной связи типа N — H...O и N—H...N.

Наличие водородной связи, наряду со способностью азота давать ониевые соединения, объясняет то, что к виниловым эфирам этаноламинов не удалось присоединить спирты, осуществить циклизацию и полимеризацию их под влиянием ионных катализаторов. Напротив, виниловые эфиры этаноламинов, которые по своему строению исключают возможность образования водородной связи ($CH_2{=}CHOCH_2CH_2NR_2$), не характеризуются указанной химической инертностью [3]. Все это и заставило нас обратиться к специальному исследованию некоторых виниловых эфиров этаноламинов с целью выяснения вопроса о наличии у них тех или иных водородных связей.

Нами были исследованы:

Виниловый эфир β-аминоэтанола $CH_2{=}CHOCH_2CH_2NH_2$ (I)

Дивиниловый эфир диэтаноламина $\begin{matrix} CH_2{=}CHOCH_2CH_2 \\ CH_2{=}CHOCH_2CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH$ (II)

Метиловый эфир β-(β-винилоксиэтил) аминоизомасляной кислоты $\begin{matrix} CH_2{=}CHOCH_2CH_2 \\ CH_3OCOCH(CH_3)CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH$ (III)

Виниловый эфир β-(фениламино)этанола $\begin{matrix} CH_2{=}CHOCH_2CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH$ (IV)

Моноэтаноламин $HOCH_2CH_2NH_2$ (взят для оптического сравнения) (V).

Виниловые эфиры (I), (II), (IV) получены винилированием соответствующих аминоспиртов [3,4], виниловый эфир (III) получен взаимодействием винилового эфира β-аминоэтанола и метилового эфира метакриловой кислоты [5]. Константы указанных соединений приведены в табл. 1.

Естественно было обратиться сначала к криоскопическому определению степени ассоциации виниловых эфиров этаноламинов. Это определе-

Таблица 1

Физические константы виниловых эфиров этаноламинов и моноэтаноламина

Соединение	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст)	n_D^{20}	d_4^{20}
Виниловый эфир β-аминоэтанола	115—116 (735)	1,4390	0,9018
Дивиниловый эфир диэтаноламина	68—69 (3,5)	1,4576	0,9491
Метиловый эфир β-(β-винилоксиэтил)аминоизомасляной кислоты	97,5 (4)	1,4491	0,9998
Виниловый эфир β-(фениламиноэтанола	108—109 (3,5)	1,5523	1,0295
Моноэтаноламин	169—170	1,4555	1,013

кие мы проводили для трех эфиров в бензольном растворе; моноэтаноламин в бензоле не растворяется. Результаты определения приведены в абл. 2. Они показывают, что даже при довольно высокой концентрации раствора степень ассоциации этих эфиров близка к единице.

Таблица 2

Криоскопическое определение степени ассоциации виниловых эфиров этаноламинов в бензольном растворе

Виниловый эфир β-аминоэтанола		Дивиниловый эфир диэтаноламина		Виниловый эфир β-(фениламино)этанола	
концентрация в мол. %	степень ассоциации	концентрация в мол. %	степень ассоциации	концентрация в мол. %	степень ассоциации
0,865	1,015	0,4075	1,000	2,216	0,9934
1,275	1,109	1,5475	1,000	4,277	1,037
3,724	1,140	3,1150	1,000	6,988	1,073
5,457	1,169	6,2710	1,036	9,739	1,085
13,450	1,306	8,0940	1,054	16,16	1,178
20,92	1,396	16,970	1,073	—	—
—	—	24,95	1,161	—	—

Отсюда можно сделать вывод, что виниловые эфиры этаноламинов е склонны к образованию в сколько-либо существенных размерах ассоциированных многочленных цепочных или кольцевых димерных комплесов [схемы (а) и (б)]. Если у них и имеет место водородная связь, то она, очевидно, может быть лишь внутримолекулярной [схема (в)]. Однако криоскопические данные сами по себе не могут ответить на вопрос, имеется ли исследуемых эфиров внутримолекулярная водородная связь или она вообще у них отсутствует? Ответ на этот вопрос могут дать соответствующие оптические исследования — спектры комбинационного рассеяния света.

Соединения с амино(NH_2)- и имино(NH)-группами в жидкой фазе бычно ассоциированы при посредстве водородных связей N — H...N ли N — H....O (если в состав этих соединений входит также и атом кислорода). Включение связи N — H в водородную связь оптически проявляется в снижении колебательной частоты связи N — H. Линии, характеризующие эти частоты, не размываются в широкую сплошную полосу как, например, у метилового и этилового спиртов или у моновиниловых

Возможные виды водородной связи у виниловых эфиров этаноламинов

а — многочленная цепочная ассоциация;
б — кольцевая димерная ассоциация;
в — внутримолекулярная водородная связь

Виниловый эфир β-аминоэтанола (I)

Дивиниловый эфир диэтаноламина (II)

Метиловый эфир β-(β-винилоксиэтил)аминоизомасляной кислоты (III)

Виниловый эфир β-(фениламино)этанола (IV)

Моноэтаноламин (V)

эфиров гликолей и полигликолей), а лишь несколько уширяются. Наиболее интенсивные из них представляют собой широкую линию, иногда почти узенькую полоску*. В табл. 3 на примере некоторых соединений показано снижение колебательных частот связи N — H при переходе от газовой фазы (изолированные молекулы) к жидкой (ассоциированные молекулы при посредстве водородных связей N — H... O или N—H....N). Из табл. 3 также видно, что частоты связи N — H изолированных молекул лежат в довольно высокой области — ~3500 $см^{-1}$ и выше (колебания иминогруппы и асимметричные колебания аминогрупп).

Моноэтаноламин, исследованный нами для оптического сравнения, не растворяется в бензоле. Это обстоятельство может служить указанием на образование у него весьма прочных межмолекулярных водородных связей [причем скорее типа (а), чем типа (б)], которые не поддаются разрыву при растворении этого вещества в бензоле; в случае внутримолекулярной водородной связи типа (в) или даже кольцевой димерной типа (б) следовало бы ожидать хорошей растворимости этого вещества в бензоле. В моноэтаноламине, в отличие от виниловых эфиров этаноламинов, возможны

* Основными оптическими признаками включения группы O—H в водородную связь являются снижение ее частоты в сторону длинных волн и появление набора частот в характерной для гидроксила области. Размытие этих частот в широкую сплошную полосу в жидкой фазе обусловлено теми или иными нарушениями ближнего порядка в жидком (квазикристаллическом) состоянии веществ и не вызвано образованием водородной связи как таковой; оно является вторичным признаком, сопутствующим ей в жидкой фазе [6]. У групп NH_2 или NH, включенных в водородную связь, этот вторичный признак проявляется сравнительно редко.

Таблица 3

Колебательные частоты связи N — H некоторых соединений в газовой и жидкой фазе [7]

Соединение	Колебательные частоты (см⁻¹)	
	газовая фаза	жидкая фаза
HNCO	3531	3133
$HCONH_2$	3533(a), 3411(c)	3499, 3307, 3228, 3176
CH_3CONH_2	3533(a), 3415(c)	3501, 3351, 3190
$C_2H_5OOCNH_2$	3557(a), 3442(c)	3513, 3324, 3226, 3176

a) — асимметричное колебание; c) — симметричное колебание.

водородные связи не только N — H...O, но и O — H...O. Связь O — H...O проявляется в виде характерной широко размытой полосы в области 3150—3400 $см^{-1}$, на фоне которой расположена система полос группы NH_2, включенной в связь N — H...O. Эта система частот расположена в области 3145—3364 $см^{-1}$ (см. графу V в табл. 4), т. е. в той же, в которой расположены частоты ассоциированных молекул соединений, перечисленных в табл. 3.

Таблица 4

Частоты связей N — H виниловых эфиров этаноламинов (I) — (IV) и моноэтаноламина [виниловые эфиры (I) — (IV) приведены в том же порядке, как и выше]

I	II	III	IV	V
—	—	—	—	3145 (1)
—	—	3176 (1)	—	3187 (3)
3217 (0)	3225 (0)	3224 (1)	—	—
—	—	—	—	3239 (2)
3263 (1)	3271 (1)	3274 (1)	—	—
3293 (1)	—	—	—	—
—	—	—	3301 (1)	3300 (6ш)
3324 (5ш)	3338 (4ш)	3343 (4ш)	—	—
—	—	—	3351 (1)	—
—	—	—	—	3364 (3ш)
3385 (3ш)	—	—	—	—
—	—	—	3406 (4ш)	—

У виниловых эфиров этаноламинов [(I)—(IV), табл. 4] также наблюдаем простирающуюся в ту же более длинноволновую область систему частот связей N — H, включенных в водородную связь N — H...O, причем интенсивные линии этой системы частот также существенно уширены. Это смещение системы частот связей N — H в длинноволновую сторону сравнительно с частотами этих связей у мономерных молекул (табл. 3 и 4) является бесспорным доказательством наличия у этих соединений водородной связи. Учитывая приведенные выше криоскопические данные, необходимо заключить, что в данном случае [соединения (I)—(IV)] подавляюще преобладает внутримолекулярная водородная связь (типа Iв—IV в). Отметим, что некоторое упрощение системы частот связей N — H у (II), (III) и (IV) соединений сравнительно с (I) и (V) (меньшее число

интенсивных линий — одна вместо двух — трех) обусловлено замещением одного из атомов водорода аминогруппы на радикал.

Таким образом, наблюдаемая нами более высокая реакционная способность у виниловых эфиров этаноламинов, которые по своему строению заведомо исключают возможность образования у них водородной связи, и полученные результаты оптического исследования химически инертных четырех эфиров, которые образуют внутримолекулярную водородную связь, показывают, что охарактеризованная выше химическая инертность исследованных виниловых эфиров этаноламинов находится в связи с наличием в них водородной связи, как и у моновиниловых эфиров гликолей и полигликолей [2]. В отличие от последних у виниловых эфиров этаноламинов водородная связь не межмолекулярная, а главным образом, несомненно, внутримолекулярная.

Меняя у виниловых эфиров этаноламинов заместители при азоте, можно воздействовать на прочность их внутримолекулярной водородной связи, а следовательно и на их реакционную способность, и проследить это воздействие оптически. Действительно, в дивиниловом эфире диэтаноламина (II) и метиловом эфире β-(β-винилоксиэтил)аминоизомасляной кислоты (III) «втягивание» группы $>NH$ в водородную связь усиливается, так как в образовании этой связи принимают участие два атома кислорода, присутствующие в этих соединениях (IIв) и (IIIв). Прочность водородной связи повышается, что проявляется в понижении всей системы частот связей N — H у соединений (II) и (III) сравнительно с (I) и (V) (табл. 4). Вследствие этого виниловые эфиры (II) и (III) по своей химической инертности в характерных для виниловых эфиров превращениях мало отличаются от винилового эфира β-аминоэтанола (I); они химически весьма инертны.

Если же в виниловом эфире (I) один водород аминогруппы заменить на фенильный радикал, то мы наблюдаем заметные изменения в химическом и оптическом поведении вещества. Действительно, в противоположность соединениям (II) и (III) у соединения (IV) (табл. 4) вся система частот связи N — H повышена сравнительно с соединениями (I) и (V), в том числе и высокочастотная граница повышена до 3406 $см^{-1}$. Фенильный радикал повышает энергию связи N — H, а вместе с тем и ее колебательную частоту. Водородные связи NH...O в связи с этим несколько ослабевают, что приводит, в свою очередь, к повышению реакционной способности винилового эфира (IV) сравнительно с (I), (II) и (III). В отличие от последних виниловый эфир β-(фениламино)этанола (IV), например в присутствии следов концентрированной соляной кислоты, легко циклизуется

$$CH_3CH\left(\begin{array}{l} O - CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ N - CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}\right)$$

а также претерпевает и другие превращения [3].

Ниже приведены полные спектры комбинационного рассеяния света исследованных соединений (I)—(V). Спектры получены на отечественном спектрографе ИСП-51 со средней камерой.

$$CH_2{=}CHOCH_2CH_2NH_2 \ (I)$$

$\Delta\nu$ $см^{-1}$: 169 (2), 248 (4ш), 285 (0), 324 (2)*, 352 (2)*, 404 (1), 435 (1), 498 (4), 603(3), 644(0), 710 (2), 821(5ш), 904(4), 966(4), 996(4), 1084(2)*, 1099(3)*, 1113(3)*, 1157(1), 1179(2)*, 1209 (2)*, 1321 (10), 1354 (2), 1407 (2), 1461 (5), 1617 (8), 1637 (7), 2871 (7), 2932 (8ш), 3018(3), 3217 (0), 3263(1), 3293 (1), 3324(5ш), 3385 (3ш).

* На фоне.

$$\begin{matrix} CH_2{=}CHOCH_2CH_2 \\ CH_2{=}CHOCH_2CH_2 \end{matrix}\Big\rangle NH \quad (II)$$

Δν см⁻¹: 171 (2), 241 (4ш), 503 (3), 609 (3), 660 (0), 745 (0), 778 (0), 826(5ш), 892(3), 935 (0), 972 (3)*, 1001 (2)*, 1032 (3)*, 1067 (2)*, 1102 (2)*, 1149 (3)*, 1203 (3), 1263 (3), 1322 (10), 1364 (0), 1389 (1), 1413 (2), 1463 (3), 1617 (8), 1642 (7), 2842 (2)*, 2876 (7*), 2938 (8ш)*, 3022 (4), 3225 (0), 3271 (1), 3338 (4ш).

* На фоне.

$$\begin{matrix} CH_2{=}CHOCH_2CH_2 \\ CH_3OCOCH(CH_3)CH_2 \end{matrix}\Big\rangle NH \quad (III)$$

Δν см⁻¹: 163 (1), 188 (1), 236 (3ш), 324 (1), 366 (1), 431(0), 468(0), 505(1ш), 611(0ш), 658 (0ш), 708 (1), 768 (1), 813 (1), 838 (6ш), 903 (2ш), 935 (0), 973 (3), 991 (3), 1029 (0), 1056 (0), 1104 (1), 1152 (1ш), 1206 (1ш), 1321 (10), 1366 (1), 1419 (1), 1463 (8), 1619 (6), 1637 (5), 1660 (2), 1698 (1), 1737 (4), 2880 (6)*, 2943 (10ш)*, 2972 (3)*, 3020 (2), 3082 (0), 3176 (1), 3224 (1), 3274 (1). 3343 (4ш).

* На фоне.

$$\begin{matrix} CH_2{=}CHOCH_2CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\Big\rangle NH \quad (IV)$$

Δν см⁻¹: 125 (2), 178 (1), 214 (2)*, 233 (2)*, 248 (2)*, 414 (4ш), 490 (1)*, 510 (1)*, 531 (1)*, 576 (0)*, 596 (1)*, 619 (4)*, 646 (0), 663 (0), 752 (4), 782 (4), 815 (5), 833 (0), 852 (5), 871 (0), 916 (1), 993 (10), 1029 (5), 1073 (0), 1155 (4), 1182 (3), 1199 (0), 1287 (1), 1320 (5), 1356 (0), 1380 (0), 1408 (0), 1434 (0), 1455 (1), 1493 (1), 1603 (10), 1619 (1)*, 1639 (1)*. 2850 (0), 2876 (4), 2933 (4), 2984 (0), 3024 (1), 3301 (1), 3351 (1), 3406 (4ш).

* На фоне.

$$HOCH_2CH_2NH_2 \quad (V)$$

Δν см⁻¹: 171 (1), 482 (4), 522 (2), 838 (4), 874 (5), 1034(3), 1065 (4), 1083 (5), 1108(4), 1173 (2ш), 1248 (3ш), 1298 (5), 1313 (5), 1359 (4ш), 1460 (10), 1593 (1ш)*, 2707 (3ш)**, 2862 (10)**, 2914 (9)**, 2942 (9)**, 3145 (1)***, 3187 (3)***, 3239 (2)***, 3300 (6ш),*** 3364 (3ш)***, 3150—3400 (полоса OH).

* Составная частота: 482+1108=1590 и др.
** На фоне.
*** На фоне полосы O — H.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы спектры комбинационного рассеяния света виниловых эфиров β-аминоэтанола и β-(фениламино)этанола, дивинилового эфира диэтаноламина, метилового эфира β-(β-винилоксиэтил)аминоизомасляной кислоты и моноэтаноламина.

2. Доказано наличие внутримолекулярной водородной связи в перечисленных соединениях.

3. Выяснено, что химическая инертность некоторых виниловых эфиров этаноламинов в ионных реакциях связана с присутствием в их молекуле водородной связи.

4. Изучено изменение химической инертности виниловых эфиров этаноламинов в зависимости от химического строения — взаимного влияния атомов в молекуле.

Институт органической химии
имени Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.I.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.
2. М. Ф. Шостаковский, М. И. Батуев, П. В. Тюпаев, А. Д. Матвеева, ДАН 89, 93 (1953); 89, 501 (1953); Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 6, 1103.
3. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 2, 368; Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 6, 1111; 1955, № 1, 1461.
4. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Н. А. Герштейн, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 3, 328.
5. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 2, 323.
6. М. И. Батуев, ЖФХ 23, 1399 (1949); 25, 884 (1951); Изв. АН СССР, серия физ. 14, 429 (1950).
G. Herzberg, C. Reid, Discussions of the Faraday Society, 1950, № 9, p. 92; M. Davies, J. Evans, J. Chem. Phys. 20, 342 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 3

В. В. КОРШАК и Т. М. ФРУНЗЕ

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 74. О ВЛИЯНИИ АРОМАТИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ НА СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ПОЛИАМИДОВ

Ранее нами описаны результаты исследования бинарных систем, содержащих две соли гексаметилендиамина с различными дикарбоновыми кислотами, взятыми в различных соотношениях [1], а также бинарные системы, состоящие из ε-капролактама и соли гексаметилендиамина с различными дикарбоновыми кислотами [2]. Найдено, что все исследованные бинарные системы имеют минимум температур плавления на кривой «состав — свойства», который приходится на систему, содержащую $\sim 60\%$ компонента с более длинной молекулой [1,2]. Если отложить на графике зависимость температуры плавления однородных полиамидов от процентного содержания амидных групп в молекуле, то получается прямая линия, описываемая уравнением $y = 7x + 110$, где y — температура плавления, x — мол. % водородных связей [1,11]. На основе этого уравнения оказалось возможным определить количество водородных связей, образующихся между макромолекулами смешанного полиамида.

Рассмотрение механизма реакции образования смешанных полиамидов в случае, когда одним из компонентов является ε-капролактам, привело к выводу, что на первом этапе одновременно протекают реакция полимеризации ε-капролактама по механизму «гидролитической полимеризации», и реакция поликонденсации соли гексаметилендиамина с дикарбоновой кислотой. На последнем этапе процесса основным направлением является поликонденсация макромолекул полиамида, образовавшихся ранее [2].

В данной работе изложены результаты исследования бинарных систем, в которых одним компонентом является диамин, содержащий ароматическое ядро. Для выяснения влияния ароматического ядра в составе полиамидов на их свойства исследован ряд бинарных систем, включавших одну дикарбоновую кислоту и два диамина (жирный и ароматический), две кислоты и один диамин (ароматический) и, наконец, две кислоты и два диамина (жирный и ароматический). В первом случае исходными веществами являлись адипиновая кислота, гексаметилендиамин и один из следующих ароматических диаминов: *p*-, *m*-, *o*-фенилендиамин или 2,4-толуилендиамин. Во втором случае исследовалась система, содержащая себациновую кислоту, гексаметилендиамин и *m*-фенилендиамин. В третьем случае система содержала адипиновую и себациновую кислоты, гексаметилендиамин и *m*-фенилендиамин. Кроме того, были исследованы две многокомпонентные системы, содержавшие адипиновую и себациновую кислоты, ε-капролактам и гексаметилендиамин в постоянных соотношениях, а *m*-фенилендиамин в изменяющихся количествах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Ароматические диамины очищались двукратной перегонкой в вакууме с добавлением 5—10% по весу едкого натра и сразу же применялись в реак-

ции. Ввиду того что ароматические диамины не дают солей с алифатическими дикарбоновыми кислотами, в реакцию брались отдельно ароматический диамин и эквивалентное количество дикарбоновой кислоты.

Применялись следующие вещества: 2,4-толуилендиамин, кипевший при 166° (22 мм) или 175° (28 мм) и плавившийся при 99°. По литературным данным [3]: т. кип. 280° и т. пл. 98°. *о*-Фенилендиамин кипел при 134—136° (3 мм) и 154—156° (6 мм) и плавился при 102°. По литературным данным [4,5]: т. кип. 252—256° и т. пл. 102—103,8°. *m*-Фенилендиамин кипел при 146° (22 мм) и плавился при 62°. По литературным данным [4]: т. кип. 287° и т. пл. 62,8°. *p*-Фенилендиамин кипел при 168° (37 мм) и при 267° при атмосферном давлении и плавился при 140°. По литературным данным [6]: т. кип. 267°, т. пл. 142° [4]. Характеристика остальных мономеров и методы очистки были указаны в предыдущем сообщении [2].

Методика проведения реакции

После внесения реагентов в реакционные пробирки последние многократно эвакуируют и заполняют азотом для возможно более полного удаления воздуха, чтобы избежать окисления ароматических аминов. В остальном применялась такая же аппаратура и методика проведения реакции и определения свойств полученных продуктов, как и ранее описанная [1, 2]. Попытка прибавления парафина в реакционные пробирки для устранения контакта с воздухом не привела к успеху. Предполагалось, что парафин, имея более низкий удельный вес, будет находиться над полиамидом и изолирует реакционную массу от воздуха. На самом деле парафин легко смешивался с расплавленным полиамидом и при остывании давал губчатую массу, частично же отгонялся.

Таблица 1

Температура размягчения и плавления системы АГ—АТ

№ образца	Температура размягчения в °C	Т. пл. в °C
2	110	190—195
3	98	130—133
4	98	128—130
5	115	150—153
6	150	175—178

Температуры плавления полученных продуктов сильно растянуты, и размягчение наступает значительно раньше плавления, когда вещество начинает становиться способным вытягиваться в нити. В таблицах приведены температуры плавления (температура, при которой начинают образовываться нити). В табл. 1 для сравнения приведены температуры плавления и размягчения продуктов системы адипиновая кислота+толуилендиамин+АГ.

Полученные результаты

В табл. 2 приведены температуры плавления полученных нами бинарных систем.

Полученные продукты представляют собой твердые, хрупкие вещества, окрашенные в желтый цвет. С увеличением содержания ароматического диамина окраска углубляется от кремовой или светложелтой у полиамидов, содержащих 0,2 мол., до янтарно-коричневой при содержании 0,8 мол. Так же возрастает и прозрачность полиамидов. Продукты, содержащие до 0,2 мол. ароматического диамина, непрозрачны, остальные совершенно прозрачны. Все эти продукты дают нити, но последние хрупки и непрочны; пленок не образуют.

Эти полиамиды растворяются при нагревании в крезоле и не растворяются в остальных органических растворителях. Только система АГ — СФм дает некоторые продукты, имеющие наиболее низкие температуры плавления, которые растворяются в смеси спирта с хлороформом, в спирте

Таблица 2

Температура плавления полиамидов, полученных с участием ароматических диаминов

Соотношение исходных веществ*	Наименование исходных веществ**					
	АГ/АТ	АГ/АФп	АГ/АФо	АГ/АФм	АГ/СФм	СГ/СФм
1,0/0,0	250—252	250—252	250—252	250—252	250—252	210—212
0,8/0,2	190—195	225—233	205—215	200—210	170—175	150—160
0,6/0,4	130—133	185—195	150—160	170—178	110—115	110—115
0,4/0,6	128—130	136—142	115—125	135—142	115—120	90—100
0,2/0,8	150—153	125—133	90—105	133—140	125—130	85—98
0,0/1,0	175—176	260—262	105—110	258—259	145—150	145—150

* А — адипиновая кислота; Г — гексаметилендиамин; С — себациновая кислота; Т — 2,4-толуилендиамин; Фп — *р*-фенилендиамин; Фо — *о*-фенилендиамин; Фм — *п*-фенилендиамин.

** В числителе и знаменателе указаны молярные количества тех же веществ, которые стоят в числителе и знаменателе соответственно в графе «Наименование исходных веществ».

и метилцеллозольве (растворители расположены в порядке убывания растворяющей способности); в этилцеллозольве не растворяются.

Далее нами было исследовано влияние добавки различных количеств *п*-фенилендиамина и адипиновой или себациновой кислоты к тройному смешанному полиамиду, полученному из солей АГ, СГ и ε-капролактама в двух вариантах. Первый полимер ($П_1$) был получен из АГ — 40%, СГ—20% и ε-капролактама — 40% по весу. Второй полимер ($П_2$) был получен из АГ — 40%, СГ—40% и ε-капролактама — 20%.

Первый полимер плавится при 145°, второй при 160°. Полимеры хорошо растворяются при нагревании в 85—96%-ном спирте, и полученные 15%-ные растворы не застудневают в течение 10—24 час. По внешнему виду $П_1$ и $П_2$ представляют собой белые непрозрачные роговидные продукты.

В реакцию брались такие навески исходных продуктов, чтобы в них содержалось 5, 10, 20, 40, 60 и 80 вес. % *m*-фенилендиамина и дикарбоновой кислоты в соотношении, соответствующем *m*-фенилендиаммоний адипинату или *m*-фенилендиаммоний себацинату. Поликонденсация проводилась при 250° в течение 6 час. Температуры плавления полученных продуктов приведены в табл. 3.

Таблица 3

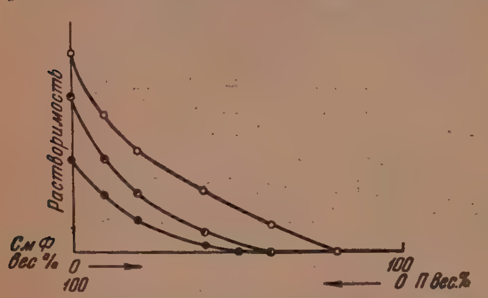
Температура плавления четырехкомпонентных смешанных полиамидов, содержащих ароматический компонент

Соотношение исходных веществ**	Наименование исходных веществ*			
	АФм/$П_1$	СФм/$П_1$	АФм/$П_2$	СФм/$П_2$
1,0/0,0	258—259	145—150	258—259	145—150
0,8/0,2	130—136	95—100	130—137	100—104
0,6/0,4	96—104	78—85	110—114	85—92
0,4/0,6	90—96	70—76	105—108	80—86
0,2/0,8	105—110	88—93	130—136	90—97
0,1/0,9	125—130	105—110	145—150	115—121
0,05/0,95	155—160	—	—	120—125
0,0/1,0	145—147	145—147	160—162	160—162

* $П_1$ — смесь АГ—40%; СГ — 20% и ε-капролактама 40%; $П_2$—смесь АГ—40%; СГ—40% и ε-капролактама 20%.

** В числителе и знаменателе указаны весовые количества тех же веществ, которые стоят в числителе и знаменателе соответственно в графе «Наименование исходных веществ».

Полученные продукты представляют собой твердые, окрашенные в желтый цвет вещества. Растворимость этих продуктов ниже, чем исходных смешанных полиамидов $П_1$ и $П_2$. Так, 15%-ный спиртовый раствор полиамида $П_1$ не застудневает в течение 24 час., а 10%-ный раствор продукта, содержащего лишь 10% *m*-фенилендиамина и адипиновой кислоты, застудневает сразу же по охлаждении. По мере увеличения содержания *m*-фенилендиамина растворимость всех систем падает, как это показано на фиг. 1. Полиамиды, содержащие 60% соли *m*-фенилендиамина, уже не растворяются в спирте. В смеси этилового спирта и хлороформа все эти продукты



Фиг. 1. Сравнительная растворимость смешанных полиамидов системы $П_1$—СмФ в различных растворителях: ○ — в смеси этанола и хлороформа; ◐ — в этаноле; ● — в метилцеллозольве

Фиг. 2. Изменение растворимости полиамидов различных систем в этаноле в зависимости от содержания ароматического компонента: ○—$П_1$+ +СмФ; ◐$П_1$ +АмФ; ● —$П_2$+ СмФ △—$П_2$+АмФ.

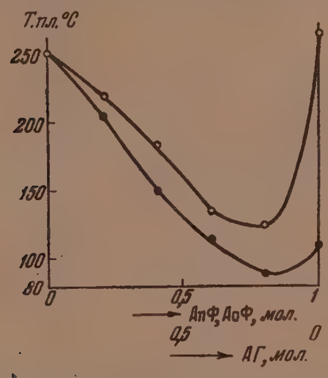
растворяются несколько лучше, но и здесь также растворимость падает с увеличением содержания *m*-фенилендиамина, приближаясь к нулю. В крезоле эти полиамиды растворимы лучше; так, если для растворения в спирте необходимо нагревание, то в крезоле они растворяются уже на холоду. Однако с увеличением содержания *m*-фенилендиамина растворимость также падает.

Если расположить исследованные нами растворители в порядке убывания их растворяющей способности, то получится следующий ряд: крезол, смесь этилового спирта с хлороформом (2 : 1), этиловый спирт, метилцеллозольв, этилцеллозольв. В хлороформе, циклогексаноне и бензоле эти полиамиды не растворяются. На фиг. 2 показано изменение растворимости системы $П_1$ — СФм в этиловом спирте, смеси последнего с хлороформом и в метилцеллозольве в зависимости от содержания *m*-фенилендиамина. Полиамиды, в которых *m*-фенилендиамин взят вместе с себациновой кислотой, отличаются несколько лучшей растворимостью, чем продукты того же состава, но с адипиновой кислотой.

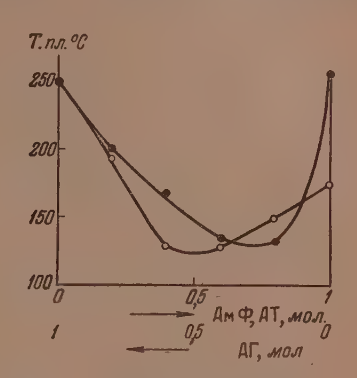
ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные нами системы смешанных полиамидов, содержащих в качестве одного из исходных компонентов ароматический диамин, имеют черты сходства с ранее описанными системами чисто алифатических полиамидов. Так, смешанные полиамиды с ароматическим компонентом имеют в большинстве случаев более низкие температуры плавления, чем соответствующие однородные полиамиды, как это видно из фиг. 3, 4, 5, где показано изменение температур плавления в зависимости от состава для систем АГ—АФп, АГ—АФо, АГ—АФм, АГ — АТ, АГ —СФм, СГ—СФм. Это же видно и из фиг. 6, 7, где показано изменение температур плавления систем $П_1$—АФм, $П_1$ — СФм, $П_2$—АФм, $П_2$—СФм, в зависимости от соотношения соли *m*-фенилендиамина и суммы остальных трех компонентов,

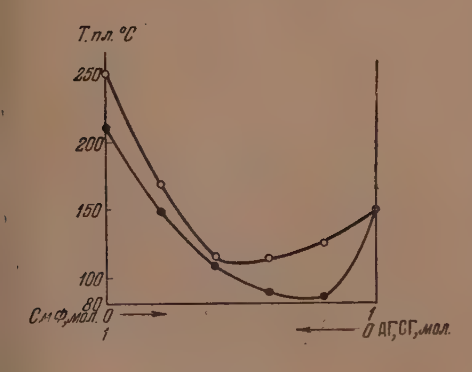
С увеличением содержания ароматического компонента температуры плавления полиамидов постепенно понижаются, проходя через минимум ри определенном содержании этого компонента, а затем происходит подъм температур плавления продукта. Минимум температур плавления приодится на различные составы исходных компонентов, и здесь не удается тметить определенной закономерности. Причина этого кроется, очевидно, том влиянии, какое оказывает различное строение исходных ароматиеских диаминов. Наибольшее понижение температур плавления дает



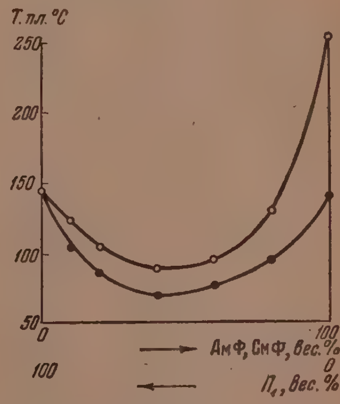
Фиг. 3. Зависимость температур плавления полиамидов от соотношения исходных компонентов: ○ — АГ — АпФ; ● — АГ — АоФ



Фиг. 4. Зависимость температур плавления полиамидов от соотношения исходных компонентов: ● — АГ — АмФ; ○ — АГ — АТ



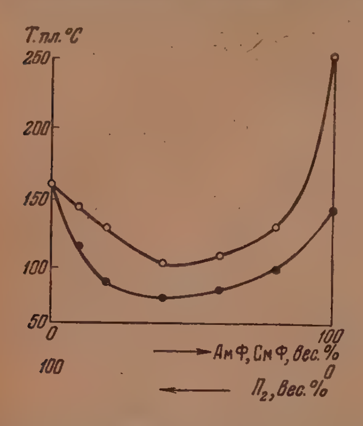
Фиг. 5. Зависимость температур плавления полиамидов от соотношения исходных компонентов: ○ — АГ — СмФ; ● — СГ — СмФ



Фиг. 6. Зависимость температур плавления полиамидов от содержания метафенилен диаммонийадипината и метафенилендиаммонийсебацината: ○ — $П_1$ — АмФ; ● — $П_1$ — Смф

фенилендиамин, вслед за ним идет 2,4-толуилендиамин, затем *m*-фенилендиамин и последним оказывается *p*-фенилендиамин. Это, очевидно, следует вязать с тем строением, какое имеют перечисленные диамины.

Фенильная группа в *о*-фенилендиамине и в меньшей степени в *m*-фенилендиамине и 2,4-толуилендиамине препятствует сближению цепей полимера и затрудняет их упорядочивание, что и приводит к понижению температуры плавления. В 2,4-толуилендиамине объем фенильной группы увеличивается благодаря присутствию метильной группы. Все исследованные системы с ароматическим компонентом, в отличие от



Фиг. 7. Зависимость температур плавления полиамидов от содержания метафенилендиамонийадипината и метафенилендиамонийсебацината: ○—$П_2$ — АмФ; ● — $П_2$—СмФ

систем чисто алифатических, не показывают соответствия между изменением растворимости и температуры плавления. Растворимость их понижается с увеличением содержания ароматического диамина. Возможно, что это связано с образованием поперечных связей и превращением в трехмер.

Вообще введение в молекулу полиамида ароматических ядер, как правило, приводит к образованию полиамидов с температурой плавления, значительно более высокой, чем у соответствующих чисто алифатических полиамидов. В табл. 4 приведены температуры плавления полиамидов себациновой кислоты с ароматическими диаминами и алифатическими диаминами с равным числом атомов углерода в цепи.

Таблица 4

Температура плавления некоторых полиамидов себациновой кислоты

Исходный диамин	Т. пл. в °С	Литературная ссылка
Бензидин	375	7
Октаметилендиамин	197	8
4,4-Диаминодифенилэтан	360	9
Декаметилендиамин	194	8

Такой же результат получается, если ароматическое ядро входит в состав кислоты, что можно видеть из сравнения температуры плавления полигексаметилентерефталамида, равной 400° [10], с температурой плавления полигексаметиленадипинамида, равной 250°.

ВЫВОДЫ

1. Получены смешанные полиамиды из 2,4-толуилендиамина, *о*-фенилендиамина, *m*-фенилендиамина или *p*-фенилендиамина с адипиновой или себациновой кислотой и гексаметилендиамином, а также из *m*-фенилен-

диамина, гексаметилендиамина и ε-капролактама с адипиновой и себациновой кислотами.

2. Определено изменение температур плавления и растворимостей в зависимости от состава исходной смеси. Найдено, что температуры плавления имеют минимум.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 1,163.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 2,372.
3. S. A. Mahood, P. V. L. Schaffner, Org. Synth. 11, 32 (1931).
4. N. V. Sidgwick, J. A. Neill, J. Am. Chem. Soc. 123, 2813 (1923).
5. Ch. A. Kraus, G. F. White, J. Am. Chem. Soc. 45, 774. (1923).
6. Callam, Henderson, J. Soc. Chem. Ind. 38, 409 (1919).
7. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, ЖОХ 14, 974 (1944).
8. D. D. Coffman, G. J. Berchet, W. R. Peterson, E. W. Spanagel, J. Polymer Science 2, 306 (1947).
9. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 5, 593.
10. O. B. Edgar, R. Hill, J. Polymer Science 8, I (1952).
11. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, ДАН 97, 261(1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 3

В. В. КОРШАК и Т. М. ФРУНЗЕ

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 75. ОБ ИЗМЕНЕНИИ СВОЙСТВ ПОЛИАМИДОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОЛИЧЕСТВА ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Ранее нами были описаны бинарные системы смешанных полиамидов, содержащие две соли гексаметилендиамина с различными дикарбоновыми кислотами [1], а также с ε-капролактамом и солью гексаметилендиамина с дикарбоновой кислотой [2], и, кроме того, системы, содержащие соль ароматического диамина и гексаметилендиамина с различными дикарбоновыми кислотами [3], с целью выяснения влияния количества водородных связей на свойства полиамидов. Для дальнейшего выяснения влияния этого фактора на свойства полиамидов систем, содержащих три и четыре исходных компонента, нами были получены системы, в которых исходными веществами являлись соли гексаметилендиамина с янтарной, адипиновой, азелаиновой, себациновой кислотами, а также ε-капролактам в различных сочетаних.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка и свойства применявшихся исходных веществ были описаны нами ранее [1—3], так же как и методика проведения реакции поликонденсации и определения свойств полученных продуктов [1]. Из числа исследованных нами систем диаграмма системы АГ — СГ—Кл была изучена Кэтлином, Сервином и Уилеем [4]. Полученные нами данные для этой системы полностью совпали с результатами этих авторов.

Для исследованных нами систем были получены продукты с различным соотношением исходных веществ, и эти продукты были охарактеризованы, как и ранее. Определялся молекулярный вес, растворимость в различных растворителях и температура плавления. Молекулярный вес продуктов после поликонденсации в течение 6 час. лежал ~17 000. По внешнему виду полученные полимеры представляют собой белые роговидные продукты, иногда совсем прозрачные и весьма прочные. Все они дают из расплава волокна и пленки, способные вытягиваться в холодном состоянии; некоторые из них дают прозрачные пленки из растворов.

Растворимость полиамидов этой группы сильно изменяется в зависимости от состава и вообще выше, чем у ранее описанных продуктов. Температуры плавления этих продуктов по сравнению с двухкомпонентными системами не только не понизились, но даже повысились в ряде случаев. Очевидно, при сравнении различных систем смешанных полиамидов, отличающихся количеством исходных компонентов или их природой (жирные и ароматические), уже нельзя проводить прямую параллель между температурами плавления и растворимостью, как это мы делали ранее [1, 2].

Температуры плавления полученных нами продуктов приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Температура плавления смешанных полиамидов, полученных из солей гексаметилендиамина и дикарбоновых кислот в зависимости от соотношения исходных веществ

АГ—АзГ—СГ	АГ—АзГ—СГ	АГ—АзГ—СГ	ЯГ—АГ—СГ	ЯГ—АГ—АзГ
200—204° / 60—20—20	158—161° / 25—50—25	155—161° / 17—51—32	200—206° / 43—0—57	190—195° / 44—0—56
172—176° / 40—20—40	180—183° / 10—60—30	165—170° / 36—53—11	190—195° / 43—10—47	167—173° / 44—10—46
175—179° / 20—20—60	190—193° / 10—80—10	165—167° / 30—34—36	180—186° / 44—20—36	165—170° / 45—20—35
190—195° / 50—40—10	170—175° / 46—21—33	165—167° / 33(3)—33(3)—33(3)	180—184° / 44—30—26	170—175° / 45—31—24
165—174° / 30—40—30	170—174° / 17—30—53	180—184° / 46—43—11	190—195° / 36—52—12	
162—166° / 30—60—10	175—179° / 36—10—54	175—178° / 46—32—22	205—210° / 47—53—0	
170—174° / 20—60—20	165—170° / 9—50—41	180—184° / 45—11—44		

1. Сокращения обозначают: Г — гексаметилендиамин, А — адипиновая кислота, Аз — азелаиновая кислота, С — себациновая кислота, Я — янтарная кислота.

2. Приведенные в вертикальных столбцах дроби содержат в числителе температуры плавления полиамидов. Числа, приведенные в знаменателе, указывают содержание в процентах исходных веществ в том порядке, в каком они приведены в 1-й графе таблицы.

Таблица 2

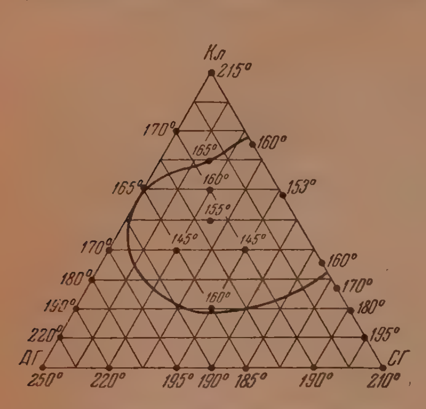
Температуры плавления смешанных полиамидов, содержащих ε-капролактам, в зависимости от соотношения исходных веществ*

АГ—АзГ—Кл	АГ—АзГ—Кл	АзГ—СГ—Кл	АГ—СГ—Кл	АГ—АзГ—СГ—Кл
175—178° / 60—20—20	150—155° / 12—68—20	158—162° / 20—60—20	160—165° / 40—40—20	120—125° / 26—30—32—12
145—148° / 40—40—20	142—147° / 22—64—14	145—148° / 40—40—20	145—148° / 40—20—40	140—144° / 20—47—24—9
140—144° / 20—60—20	142—147° / 26—62—12	145—149° / 60—20—20	145—150° / 20—40—40	140—143° / 19—43—20—18
165—169° / 50—10—40	150—155° / 31—60—9	115—118° / 10—50—40	155—160° / 25—25—50	145—150° / 31—36—19—14
130—133° / 30—30—40	168—172° / 39—57—4	130—134° / 30—30—40	160—164° / 20—20—60	130—134° / 17—40—21—22
137—140° / 10—50—40	180—190° / 70—0—30	110—113° / 50—10—40	165—170° / 15—15—70	148—150° / 29—34—18—19
158—162° / 30—10—60	165—170° / 63—15—22	120—125° / 10—30—60		110—115° / 19—23—24—34
155—158° / 20—20—60	155—160° / 58—27—15	140—144° / 20—20—60		110—115° / 25—25—25—25
140—143° / 25—25—50	150—155° / 53—37—10	115—119° / 25—25—50		125—130° / 17—19—20—44
150—154° / 10—30—60	150—155° / 49—46—5	140—143° / 30—10—60		145—152° / 26—15—15—44
175—178° / 10—10—80	185—195° / 46—54—0	170—174° / 10—10—80		

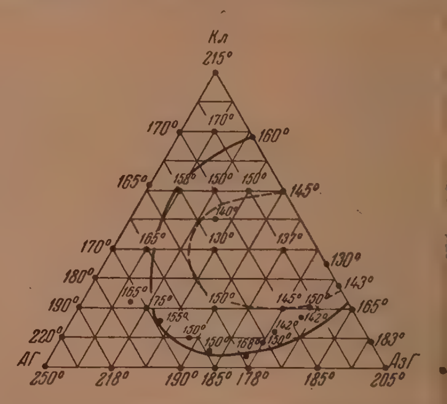
* Кл — обозначает ε-капролактам. Остальные сокращения такие же, как и в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

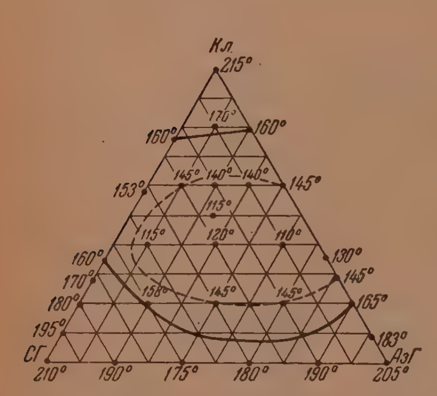
Диаграммы тройных систем, показывающие зависимость температур плавления смешанных полиамидов от их состава, показаны на рис. 1, 2, 3, 4 для систем АГ — СГ — Кл; АГ — АзГ — Кл; АГ — АзГ — СГ; АзГ—СГ—Кл. Легко заметить, что полиамиды с наименьшей температурой плавления лежат ближе к середине треугольников. Если же в поли-



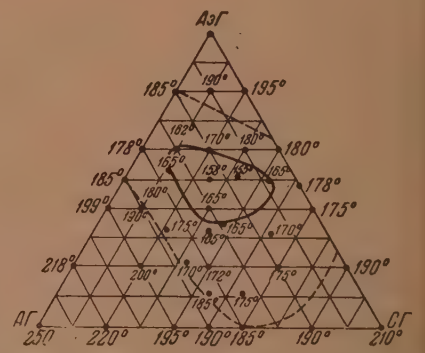
Фиг. 1. Изменение температур плавления полиамидов системы АГ—СГ—Кл; т. пл. 165°



Фиг. 2. Изменение температур плавления полиамидов системы АГ—АзГ—Кл: —- т. пл. 160°; ——————— т. пл.145°



Фиг. 3. Изменение температур плавления полиамидов системы АзГ—СГ—Кл: —- т. пл. 160°; ——————— т. пл. 145°



Фиг. 4. Изменение температур плавления полиамидов системы АГ—АзГ—СГ: —- т. пл. 165°; ——————— т. пл. 185°

амиде преобладает один какой-то компонент, то он оказывается дальше от середины треугольника и имеет более высокую температуру плавления. Изотермы продуктов с одинаковой температурой плавления сдвинуты к стороне треугольника, представляющей систему с наинизшими температурами плавления. Очевидно, введение в систему трех компонентов приводит к еще большему «расстройству» в структуре и создает значительно большие трудности для образования водородных связей, чем это имеет место у описанных нами ранее бинарных систем [1, 2, 3].

Если рассмотреть возможности образования водородных связей в системе АГ — СГ — Кл при соотношении исходных веществ 1 : 1 : 1, то

при следующих трех структурах цепи:

— А — Г — С — Г — Кл — А — Г — С — Г — Кл —
— С — Г — А — Г — Кл — С — Г — А — Г — Кл —
— Кл — А — Г — С — Г — А — Г — С — Г — Кл —

если обозначить цифрами число атомов главной цепи в каждом звене, число водородных связей, изображенных пунктиром, будет следующее:

```
— 6—8—10—8—7—6—8—10—8—7—
  :       :  :
—10—8—6—8—7—10—8—6—8—7—
  :                    :
— 7—6—8—10—8—6—8—10—8—7—
```

В то время как для бинарной системы АГ — СГ в случае следующей структуры цепей:

— А — Г — С — Г — А — Г — С — Г —
— А — Г — А — Г — С — Г — С — Г —
— А — Г — С — Г — С — Г — А — Г —

число водородных связей будет:

```
—6—8—10—8—6—8—10—8—
 :  :  :        :  :  :  :
—6—8—6—8—10—8—10—8—
 :  :  :              :  :
—6—8—10—8—10—8—6—8—
```

Ясно, что во втором случае число амидных групп разных макромолекул, связанных друг с другом при посредстве водородной связи, будет значительно больше.

Нами было найдено [1], что между температурой плавления полиамидов и количеством водородных связей (в %) имеется прямолинейная зависимость, выражаемая уравнением $y = 7x + 110$, где y — температура

Таблица 3

Количество водородных и амидных связей в зависимости от состава полиамидов

Состав полиамида	Соотношение компонентов в мол.	Т. пл. в °С	К-во водородных связей в %	К-во амидных связей в %	К-во амидных групп, связанных при помощи вод. связей в %
АГ	—	250—252	20,0	20,0	00,0
АзГ	—	205—207	13,6	15,4	88,3
СГ	—	210—212	14,3	14,3	100,0
Кл	—	215—117	15,0	20,0	75,0
АГ — СГ . . .	2:3	185—187	10,7	16,1	66,4
АГ — АзГ . .	2:3	178—180	9,7	16,9	57,4
АзГ — СГ . .	2:3	170—173	8,5	14,7	57,7
АзГ — Кл . .	2:3	130—132	3,0	17,0	17,6
СГ — Кл . . .	1:4	153—155	6,1	17,6	34,6
АГ—АзГ—Кл	1,1:1:3,56	130—123	2,8	19,0	14,7
АГ — СГ — Кл	1:1,6:4,6	145—150	5,0	17,6	28,4
АГ — СГ — Кл	2,4:1:5,6	145—148	5,0	18,6	27,4
АГ — СГ — Кл	1,2:1:1,3	160—162	7,1	17,5	40,5
АГ — СГ — Кл	1,1:1:1:8,4	160—164	7,1	18,1	39,2

плавления, x — мол. % водородных связей [1,5]. Если, воспользовавшись этим уравнением, найти, какое содержание водородных связей находится в исследованых нами тройных системах полиамидов, то получатся величины, приведенные в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, смешанные полиамиды имеют значительную часть амидных групп, не связанных с амидными группами соседних макромолекул водородными связями. Такие амидные группы не оказывают влияния на температуру плавления и другие свойства смешанных полиамидов. Подтверждение этого вывода можно видеть в том, что температуры плавления полиамидов из гексаметилендиамина и дикарбоновых кислот с нечетным числом атомов углерода в молекуле не попадают на график, если считать, что все амидные группы связаны водородными связями. Такие полиамиды, вследствие чисто стерических причин, могут образовывать водородные связи лишь с частью амидных групп, что и является причиной наблюдаемого отклонения.

Полученные результаты подтвердили также и второй вывод, ранее сделанный нами [1] о том, что температура плавления любых полиамидов, полученных из алифатических диаминов и дикарбоновых кислот с прямой цепью, не имеющих боковых алкильных групп и других заместителей и гетероатомов, не может быть ниже температуры плавления полиэтилена, т. е. 110°. Эти данные являются еще новым материалом, подтверждающим справедливость сделанного нами ранее вывода о том, что между температурой плавления смешанных полиамидов и количеством водородных связей, содержащихся в них, имеется прямая связь.

ВЫВОДЫ

1. Исследована зависимость температуры плавления тройных и четверных систем полиамидов от количественного состава для систем, в которых исходными веществами являются взятые в различных сочетаниях соли гексаметилендиамина, с янтарной, адипиновой, азелаиновой, себациновой кислотами, а также ε-капролактам.

2. Вычислено количество водородных связей в полученных полиамидах.

3. Доказано, что температура плавления смешанных полиамидов из алифатических диаминов и дикарбоновых кислот с прямой цепью, не имеющих боковых групп или заместителей, а также гетероатомов, не может быть ниже температуры плавления полиэтилена.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступило 14.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 1,163.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 2,372.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 3,551,
4. W. E. Catlin, E. P. Czerwin, R. H. Willey, J. Polymer Science. 2, 412 (1947).
5. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, ДАН 97, 261 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 3

В. В. КОРШАК и Т. М. ФРУНЗЕ

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 76. О РОЛИ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИАМИДИРОВАНИЯ

Наличие обменных реакций между макромолекулами полиамидов и зкомолекулярными исходными веществами, такими как моно- и дикар-новые кислоты или диамины, было обнаружено давно одним из нас со-естно с Рафиковым [1], Пинкиной [2] и Замятиной [3]. Обменные реак-и в этом случае представляют деструктивный процесс, приводящий разрыву макромолекулы полиамида в результате реакции ацидолиза, случае дикарбоновой кислоты, или аминолиза — в случае диамина. кономерности этих реакций были изучены одним из нас совместно с мятиной на примере полигексаметиленадипинамида, который подвер-іся ацидолизу под действием адипиновой или стеариновой кислоты минолизу — под действием гексаметилендиамина [3].

Процесс ацидолиза и аминолиза представляет реакцию, в которой ивная карбоксильная или аминогруппа взятой кислоты или амина гирует с амидной группой полимера по следующей схеме:

$$\cdots - NH(CH_2)_6NH \mid CO(CH_2)_4CO - \rightarrow$$
$$C_{17}H_{35}CO \mid OH$$

$$\rightarrow \cdots - NH(CH_2)_6NHCOC_{17}H_{35} + HOCO(CH_2)_4CO - \cdots$$

$$\cdots - NH(CH_2)_6NH \mid CO(CH_2)_4CO - \cdots \rightarrow$$
$$H \mid NH(CH_2)_6NH_2$$

$$\longrightarrow \cdots - NH(CH_2)_6NH_2 + H_2N(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO - \cdots$$

 этом степень деструкции полиамида оказалась пропорциональной ичеству примененной кислоты или амина.

Іаличие обменной реакции амидолиза, протекающей между амид-и группами, было показано на ряде примеров [13, 14]. Так, одному ас совместно с Виноградовой [4, 5], а также с Курсановым и Вино-овой [6] удалось показать наличие аналогичной обменной реакции олиза, протекающей между двумя сложноэфирными группами, как римере низкомолекулярных эфиров, так и в случае полиэфиров.

ольшая роль обменных реакций в процессе полиамидирования а также из результатов исследования реакции моноэтаноламина с се-новой кислотой, проведенного одним из нас совместно с Челноковой стлером [7]. При этом было показано, что в процессе образования по-

лиамидоэфира имеет место перераспределение большого количества звен
ев макромолекулы.

Взаимодействие двух фракций полиамида различного молекулярно
веса приводит, как показал один из нас совместно с Бреслером, Павлов
и Финогеновым [8], к образованию полиамида с молекулярным весом
лежащим между молекулярными весами исходных фракций, что доказ
вает наличие поликонденсационного равновесия и реакций между макр
молекулами полиамида. Однако непосредственного доказательства обме
ных реакций между макромолекулами полиамида, которые приводили б
к значительному обмену звеньев между макромолекулами и к «усредн
нию» их состава, нами еще не было получено. Между тем исследовани
такой реакции представляет большой интерес с точки зрения правильно
понимания механизма процессов полиамидирования, а также и вообщ
процессов поликонденсации.

Для исследования протекания подобных реакций и их глубин
нами было исследовано поведение полиамидов различного строени
при их совместном нагревании в расплавленном состоянии. С это
целью были приготовлены полиамиды из соли гексаметилендиамина с аз
лаиновой и себациновой кислотами порознь. Полигексаметиленазелаи
амид плавился при температуре 205° и совершенно не растворялся в этил
вом спирте и метилцеллозольве. Полигексаметиленсебацинамид плавил
при температуре 210° и также был нерастворим в этиловом спирте и мети
целлозольве.

Сначала мы выяснили, насколько хорошо растворяются взятые нам
исходные полиамиды друг в друге, находясь в расплавленном состояни
Работой Бернацкой и Кудрявцева [9] было показано, что поликапрола
там и полигексаметиленадипинамид смешиваются друг с другом в любы
отношениях; следовало ожидать такого же поведения и в нашем случа
Смеси полученных нами полиамидов были нагреты при перемешивани
в атмосфере азота при 250°. Оказалось, что, будучи взяты в любых соотн
шениях, они дают гомогенный сплав, не растворимый в спирте.

Сплав полигексаметиленазелаинамида и полигексаметиленсебацинам
да, взятых в молярном отношении 2 : 3, был подвергнут длительному нагр
ванию в растворе крезола в течение 24 час., сначала при 150—180°, а п
следние 8 час. — при 240°. Полученный полиамид плавился при 180-
183° и растворялся при нагревании в этиловом спирте и метилцеллозольв
Этот же смешанный полиамид был получен при нагревании 15 г полигекс
метиленазелаинамида с 23,6 г полигексаметиленсебацинамида в авт
клаве в атмосфере азота при 240—250° в течение 30 час. Он плавился п
температуре 178—183° и растворялся при нагревании в этиловом спир
и метилцеллозольве. Смешанный полиамид такого же состава был пол
чен из 0,4 моля гексаметилендиаммонийазелаината (АзГ) и 0,6 моля гекс
метилендиаммонийсебацината (СГ). Он плавился при 170—175° и растворя
ся при нагревании в этиловом спирте и метилцеллозольве, т. е. представля
тот же продукт, какой был получен при нагревании готовых полиамидо
Несколько более высокая температура плавления у первых продукто
очевидно, объясняется неполным достижением равновесия вследствие в
сокой вязкости расплава исходной смеси полиамидов.

Вторым объектом исследования явился трехкомпонентный полиам
который был получен при нагревании 1 части полигексаметиленазела
амида, 1 части полигексаметиленадипинамида и 2 частей поликапрол
тама в автоклаве при 250—260° в атмосфере азота в продолжение 30 ч
Полученный продукт плавился при 148—153° и растворялся при нагр
вании в этиловом спирте и метилцеллозольве, в то время как все три исх
ных полиамида не растворяются в этих растворителях и плавятся вы
200°. Сплав исходных полиамидов, взятых в вышеуказанных соотношени
плавится при 240—250° и не растворяется в этиловом спирте и мет
целлозольве. Полиамид того же состава, полученный из гексаметил

мониийадипината (АГ), гексаметилендиаммонийазелаината (АзГ) и ε-капролактама, взятых в соотношении 1 : 1 : 2, плавится при 140—143° и растворяется при нагревании в этиловом спирте и метилцеллозольве, т. е. едставляет тот же продукт, который образуется при нагревании готовых лиамидов и резко отличается по своим свойствам от сплава полиидов.

Таким образом, нам удалось показать, что полиамиды одного и того же става и свойств могут быть получены как непосредственно из соответзующих исходных веществ (солей, диаминов с дикарбоновыми кисломи), так и при нагревании предварительно приготовленных из каждой ли в отдельности полиамидов, как это показано на следующей схеме:

$$\begin{array}{ccccc} \text{СГ} & + & \text{АзГ} & \xrightarrow{-H_2O} & \text{смешанный} \\ \downarrow -H_2O & & \downarrow -H_2O & \longrightarrow & \text{полиамид} \\ \text{полигексаметиленсебацинамид} & + & \text{полигексаметиленазелаинамид} & \longrightarrow & \uparrow \end{array}$$

о можно передать также следующим уравнением:

$$(CH_2)_6NH_2\cdot(HOOC)_2(CH_2)_8 + xH_2N(CH_2)_6NH_2\cdot(HOOC)_2(CH_2)_7 \xrightarrow{-H_2O} [-NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_8CONH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_7CO-]_x$$

$$\downarrow -H_2O \qquad\qquad \downarrow -H_2O \qquad\qquad \uparrow$$

$$CH_2)_6NHCO(CH_2)_8CO-]_x + [-NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_7CO-]_x \longrightarrow$$

Результаты описанных выше опытов доказывают, что при нагревании еси готовых полиамидов происходит реакция переамидирования, приящая к тому, что макромолекулы взятых в реакцию различных одноных полиамидов обмениваются составляющими их звеньями и обраются новые макромолекулы смешанного полиамида, содержащие эти нья в одинаковой пропорции. Ясно, что такой результат может быть учен лишь при наличии обменных реакций между отдельными молеами полиамида и служит надежным доказательством их наличия.

Эти обменные реакции между макромолекулами являются составной тью поликонденсационного равновесия и, очевидно, происходят как частием концевых групп макромолекул по механизму ацидолиза или нолиза (реакция см. выше), так и путем взаимодействия амидных свяразличных макромолекул по механизму «амидолиза» по следующей ме:

$$\begin{array}{ccc} -NH(CH_2)_nNH \quad CO(CH_2)_x - CO - \cdots & & \cdots - NH(CH_2)_nNHCO(CH_2)_xCO - \cdots \\ \quad | \quad + \quad | \qquad\qquad | & \longrightarrow & \\ -CO(CH_2)_mCO \quad NH(CH_2)_yNH - \cdots & & \cdots - CO(CH_2)_mCONH(CH_2)_yNH - \cdots \end{array}$$

Отметим, кстати, что подобное «усреднение» состава весьма веро о с термодинамической точки зрения, так как равномерное рассеяние личных звеньев должно приводить к росту энтропии.

Следует отметить еще один важный вывод, который вытекает из получных результатов. Этот вывод состоит в том, что теперь ясно, что строеи состав макромолекулы смешанных полиамидов, а вероятно и полировов, определяются на конечной стадии не кинетикой отдельных элегарных процессов, как это имеет место в случае совместной полимериии винильных мономеров, а поликонденсационным равновесием и зает от соотношения отдельных исходных компонентов. Этот вывод подкивает еще раз то принципиальное отличие в механизме реакции и ономерностях, ею управляющих, какое мы имеем между процессами имеризации и процессами поликонденсации, что много раз указывалось и ранее [10—12].

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что при нагревании смеси различных однородных полиами-дов образуются смешанные полиамиды, подобные тем, какие получаютс при нагревании смеси исходных мономеров.

2. Доказано наличие и большая роль обменных реакций в процесс поликонденсации.

3. Высказано предположение о том, что строение и состав макромолеку полиамидов, а также их фракционный состав определяются не кинетико отдельных стадий процесса, а поликонденсационным равновесием.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступило 14.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков; ЖОХ, 14, 974 (1944); ДАН 48, 36 (1945).
2. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Л. Н. Пинкина, ЖОХ 14, 1003 (1944)
3. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН 1945, 609.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 1109
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 334.
6. Д. Н. Курсанов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв АН СССР, ОХН 1953, 140.
7. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Г. И. Дистлер, ДАН 82, 58 (1952).
8. С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов ДАН 87, 961 (1952).
9. Я. Э. Бернацкая, Г. И. Кудрявцев, Сб. «Искусственное волокно» 3, 88 (1952).
10. В. В. Коршак. Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР М.—Л., 1950, стр. 307.
11. В. В. Коршак, Усп. хим. 21, 121 (1952).
12. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1. Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1953, стр 481.
13. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Т. Н. Челнокова, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 4,743.
14. L. F. Beste, R. C. Houtz, J Polymer Science 8, 395 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 3

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Н. И. ШУЙКИН, Е. А. ТИМОФЕЕВА и В. М. СЛАДКИХ

КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ н. ПЕНТАНА В ПРИСУТСТВИИ ХРОМОАЛЮМОМАГНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

В предыдущей работе [1] нами было показано, что в результате дегидрирования пентана на смешанном катализаторе, состоящем из Cr_2O_3, Al_2O_3 и MgO (45 : 30 : 25 л. %) при 500° и объемной скорости 1,2, получаются катализаты с содержанием 21—% пентенов с примесью ряда углеводородов других классов, в частности, циклотана.

Таблица 1

Результаты дегидрогенизации н.пентана при различных температурах

Результаты опыта	Температура в °С			
	450	500	527	550
Выход катализата в %	95,0	88,5	80,4	73,9
Количество выделившегося газа при нормальных условиях в л.	1,00	5,50	8,75	10,05
Свойства катализата:				
n_D^{20}	1,3600	1,3660	1,3675	1,3700
d_4^{20}	0,6302	0,6347	0,6368	0,6382
Иодное число	33,4	73,8	85,3	94,8
Содержание непредельных в вес. %	9,2	20,3	23,5	26,0
(на пропущенный пентан)	8,7	17,9	18,9	19,2
Состав газа:				
Непредельные	7,1	1,2	7,3	9,1
Водород	65,9	79,6	78,9	78,3
Парафиновые	27,0	19,2	13,8	12,6

Интересно было выяснить влияние на степень дегидрогенизации н. пентана и на гав катализата изменения температуры. С этой целью были проведены опыты по идрированию н.пентана в контакте с хромоалюмомагниевым катализатором 450—550°. Опыты проводились в кварцевой трубке, содержавшей 50 мл (48,2 г) ализатора. В каждом опыте в контакте с катализатором вводилось 31,3 г н. пен- с объемной скоростью 1,2. Результаты типичных опытов представлены в табл. 1. видно из данных этой таблицы, при повышении температуры от 450 до 550° содерие непредельных углеводородов в катализате возрастает с 9,2 до 26%.

Соединенный (из опытов, проведенных при 550°) катализат был разогнан на колонффективностью в 70 теоретических тарелок. Свойства выделенных фракций предлены в табл. 2.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАКЦИЙ

Фракция I. Применением метода бромирования и четкой ректификации в этой кции было установлено наличие 2-метилбутана, неизмененного н. пентана, пенв (основная масса) и пентадиена-1,4.

Фракция II. Судя по значению иодного числа, эта фракция содержит 26,4% енов в смеси с неизмененным н. пентаном. Метод иодных чисел проверен нами на усственных смесях н. пентана с пентенами [1].

Фракция III. Исследована тем же методом предварительного бромирования, и фракция I; из 2,3 г ее было выделено 0,2 г неизмененного н. пентана (т. кип.

35,9—38,0°), 1,2 г дибромпентанов (т. кип. 56—62° при 11 мм; n_D^{20} 1,5095 и d_4^{20} 1,6820 и 1,5 г 1,2,3,4-тетрабромпентана с т. пл. 114—115° [2], что указывает на наличи в этой фракции, кроме н. пентана и пентенов, пентадиена-1,3 (пиперилена).

Фракция IV. При исследовании этой фракции методом комбинационног рассеяния света* найдено, что в основной массе она состоит из циклопентана, чт вполне согласуется также с ее физико-химическими свойствами (см. табл. 2). В ли тературе [3] для циклопентана приводятся следующие свойства: т. кип. 49,3°; n_D^{20} 1,4068 и d_4^{20} 0,7460.

Фракция V. После удаления непредельных углеводородов поглощением си ликагелем фракция кипела в пределах 58,1—65,8° (испр.) и имела n_D^{20} 1,3755 и d_4^{20} 0,6641. Методом комбинационного рассеяния света в ней обнаружены 2-метил- и 3-метил пентаны [3].

Таблица 2

Свойства фракций жидкого катализата, полученного в опытах при 550°

№ фракции	Пределы выкипания в °С (испр.)	Количество в г	Свойства: n_D^{20}	d_4^{20}	Иодное число
I	26,5—29,0	8,2	1,3635	—	—
II	29,0—38,0	431,0	1,3635	0,6323	95,9
III	38,0—47,0	3,0	1,4140	0,6790	—
IV	47,0—52,0	2,2	1,4020	0,7410	—
V	52,0—72,5	5,0	1,3810	0,6702	26,9
VI	72,5—95,0	0,8	1,4570	—	112,3
VII	95,0—150,0	1,4	1,4845	—	44,5
VIII	150,0—200,0	1,7	1,5245	—	26,9
	Остаток	1,0	—	—	—

Фракция VI. Судя по пределам выкипания и положительной формолито вой пробе, эта фракция содержит бензол, наряду с другими углеводородами.

Фракция VII. В результате окисления этой фракции, по Ульману [4], были выделены бензойная кислота (т. пл. 120—121°) и изофталевая, диметиловый эфир ко торой плавился при 63°. Таким образом, в этой фракции доказано присутствие то луола и *m*-ксилола.

Таким же путем во фракции VIII было установлено присутствие *m*-диалкил бензолов, характер и состав которых более подробно установить не удалось из-за недо статка вещества.

Результаты исследования выделенных из катализата фракций дают основание предложить следующую схему основных превращений н. пентана в контакте с хромо алюмомагниевым катализатором при 550°:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ →

→ (0,2%) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$

→ ($-2H_2$, 0,5%) $CH_3 \cdot CH{=}CH \cdot CH{=}CH_2$

→ ($-2H_2$, 0,1%) $CH_2{=}CH \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH_2$

→ ($-H_2$, 19,5%) $CH_3 \cdot CH_2CH{=}CH \cdot CH_3$ и $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2CH{=}CH_2$

→ ($-H_2$, 0,5%) C_5H_{10} (циклопентан: H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, CH_2)

→ (26,4%) Газ + „кокс"

→ (Алкилирование, 0,9%) $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ и $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$

Бензол и его гомологи, по нашему мнению, образуются в принятых нами условиях вследствие димеризации пиперилена [5] с последующими перераспределением водо рода, дегидрогенизацией и деалкилированием.

* Анализ фракций методом комбинационного рассеяния света проведен Ю. П. Его ровым, за что выражаем ему благодарность.

Таким образом, при повышении температуры контактирования н. пентана с хромоалюмомагниевым катализатором от 500 до 550° реакция дегидрогенизации его углубляется с одновременным усилением газообразования. При этом образуется небольшое количество пентадиена-1,3 и пентадиена-1,4.

Принципиальный интерес представляет факт образования циклопентана в результате непосредственной дегидроциклизации н.пентана, что было замечено нами и ранее [1]. Возникновение пентаметиленовых углеводородов в превращениях более сложных алканов — н.октана [6] и 2,2,4-триметилпентана [7] на платинированном угле (20% Pt) при 300° недавно наблюдали Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и др. Возможность прямой дегидроциклизации н. пентана в циклопентан на смешанном окисном катализаторе при 550° установлена нами впервые.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15. III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Тимофеева, С. С. Новиков и Н. И. Шуйкин, ДАН 92, № 2, 345 (1953).
2. A. W. Hofmann, Ber. 14, 659 (1881).
3. G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, N. Y., т. 2, 1940, стр. 54.
4. F. Ullmann, J. B. Uzbachian, Ber. 36, 1797 (1903).
5. Ф. Ю. Рачинский и М. З. Зальманович, Сборник статей по общей химии, т. 1, Изд. АН СССР, М.—Л., 1953, стр. 415.
6. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Т. Ф. Буланова, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, ДАН 95, № 1, 77 (1954).
7. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, ДАН 95, № 2, 281 (1954).

М. Г. ЛИНЬКОВА, О. В. КИЛЬДИШЕВА и И. Л. КНУНЯНЦ

β-ТИОЛАКТОНЫ

Легкость образования четырехчленных циклов еще раз иллюстрируется показанным нами примером образования лактонов β-тиолзамещенных карбоновых кислот. Так, при взаимодействии триэтиламмониевой соли меркаптоизовалериановой кислоты (I) с этиловым эфиром хлороугольной кислоты с легкостью образуется лактон β-меркаптоизовалериановой кислоты (II).

$$(H_3C)_2C(SH)-CH_2-COO[NR_3]H + ClCOOR' \rightarrow$$

(I)

$$\rightarrow \left[(H_3C)_2C(SH)-CH_2-CO-O-CO-OR + NHR_3Cl\right] \rightarrow$$

$$\rightarrow (H_3C)_2C\begin{matrix}-CH_2\\ | \qquad | \\ S-CO\end{matrix} + CO_2 + R'OH$$

(II)

Вещество (II) представляет собой бесцветную легко подвижную жидкость со своеобразным запахом, не напоминающим запаха меркаптанов. Первый представитель этого нового класса соединений — β, β-диметилпропиотиолактон — является активным ацилирующим агентом: с анилином, бензиламином, валином соответственно получены анилид-, бензиламид-β-тиолизовалериановой кислоты и β-меркаптоизовалероилвалин. Гидролиз β, β-диметилпропиотиолактона водой в присутствии HBr приводит к исходной меркаптокислоте. Нагреванием тиолактона в запаянном сосуде со следами влаги был получен твердый линейный полимер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. К смеси 5 г вещества (I), 40 мл $CHCl_3$, 7 мл триэтиламина прибавляли 4,6 г раствора хлоругольного эфира в 10 мл $CHCl_3$ при —5°. Через $^1/_2$ часа реакция на SH-группу отрицательная. После прибавления абсолютного эфира (100 мл) и удаления хлоргидрата триэтиламина (6 г) раствор последовательно промывали водой, бикарбонатом и вновь водой и сушили сульфатом натрия. После отгонки растворителей остаток кипит при 33—34° (1,5 мм). Получено 2 г (50% от теорет.) β, β-диметилпропиотиолактона, d_{20}^{20} 1,0425; n_D^{20} 1,4865; вычислено MR 31,23; найдено MR 31,9; M 109 (криоскопически в бензоле).

Найдено %: C 51,81; H 6,99; S 27,01
C_5H_8OS. Вычислено %: C 51,72; H 6,9; S 27,58

Анилид — получен в виде игл (из гептана) с т. пл. 78—79°

Найдено %: N 6,8
$C_{11}H_{15}ONS$. Вычислено %; N 6,7

Бензиламид — кристаллы в виде игл (из гептана) с т. пл. 61 — 62°.

Найдено %: C 64,23; H 7,81; S 14,39; N 6,03
$C_{12}H_{17}ONS$. Вычислено %: C 64,57; H 7,62; S 14,35; N 6,27

2. 0,22 г β, β-диметилпропиотиолактона прибавляли при энергичном перемешивании к раствору 0,22 г натриевой соли валина в 30 мл воды. Через 1,5 часа раствор подкисляли (конго) и фильтровали. Получено 0,2 г β-меркаптоизовалероилвалина в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 122—123° (из бензола или этилацетата).

Найдено %: C 51,40; H 8,13; S 13,92; N 5,90
$C_{10}H_{19}O_3NS$. Вычислено %: C 51,5 H 8,15; S 13,73; N 6,00

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
4. IV 1955

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и М. Л. КИРМАЛОВА

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИ-2-ТИЕНИЛМЕТАНА

Начиная с 1952 г., одним из нас проводилась работа по гидрогенолизу замещенных тиофена, приводящему к образованию соединений алифатического ряда [1]. Этим путем были получены некоторые мало доступные углеводороды, высшие алифатические спирты, кетоны, аминокислоты. Одним из исходных соединеней служил нам ди-2-тиенилметан (I), из которого нами были получены тридекаметиленгликоль, н. ундециловый спирт и каприновая кислота. В числе изучавшихся нами вопросов был также вопрос о получении из дитиенилметана жирных окси- и дикарбоновых кислот. Эта часть исследования гидрогенолиза производных тиофена еще не завершена, но появление сообщений Баджера и других [2], а также Бый Хой и Дат Сыенга [3] вынуждает нас опубликовать некоторые из полученных данных.

При взаимодействии 5-(β-оксиэтил-)ди-2-тиенилметана (II) с бутиллитием (1 : 2 моля) замещается α-водородный атом первого; второй эквивалент бутиллития расходуется на образование алкоголята. Если суспензию этого соединения в эфире смешать с твердой углекислотой, то получается с ~32%-ным выходом 5-(β-оксиэтил)ди-2-тиенилметан-5′-карбоновая кислота (III). Последняя при гидрогенолизе при помощи никеля Ренея дает с хорошим выходом ω-оксилауриновую кислоту (IV)

HO — CH₂ — CH₂ —(C₄H₂S)— CH₂ —(C₄H₂S) (II) ← (C₄H₃S)— CH₂ —(C₄H₃S) (I) → CH₂[(C₄H₂S)—COCH₂CH₂COOH]₂ (V)

(II) ↓ HOOC —(C₄H₂S)— CH₂ —(C₄H₂S)— CH₂ — CH₂OH (III) → HO — (CH₂)₁₁ — COOH (IV)

(V) ↓ CH₂[(C₄H₂S)— (CH₂)₃COOH]₂ (VI) → HOOC — (CH₂)₁₅ — COOH (VII)

При ацилировании вещества (I) янтарным ангидридом в нитробензоле в присутствии $AlCl_3$ или хлорангидридом β-карбметоксипропионовой кислоты в бензоле или гептане со $SnCl_4$ получается 2,2′-метилен-ди-[β-(теноил-5)пропионовая кислота] (V) с выходом в 29 или 47% соответственно. Сырая кислота сильно загрязнена смолой, которую трудно отделить. Лучше всего кислота очищается кристаллизацией из воды, но из-за плохой растворимости требуются очень большие объемы или очень длительная экстракция в аппарате Сокслета. Выделенная из водного раствора кислота требует еще дальнейшей очистки.

Восстановлением кислоты (V) по видоизмененному методу Кижнера [4] нами была получена 2,2′-метилен-ди-[γ-(тиенил-5)масляная кислота] (VI); из последней путем гидрогенолиза — ω, ω-пентадекандикарбоновая кислота (VII). Выделить эту кислоту из реакционной смеси после гидрогенолиза обычным способом не удалось, так как кислота сильно адсорбируется катализатором. По этой причине катализатор растворялся в избытке соляной кислоты и из полученной смеси кислота (VII) извлекалась эфиром. Повидимому, при этом в эфирный раствор перешла лишь часть образовавшейся кислоты, так как в очищенном виде она не растворима как в эфире, так и в бензоле, хлороформе и т. п.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение и гидрогенолиз кислоты (III)

1. К раствору 3,5 г (0,015 мол.) спирта (II) в 30 мл сухого эфира при —5—0° был прибавлен раствор 0,03 мол. бутиллития в эфире. После 15-минутного перемешивания смесь была вылита в смесь сухого льда и эфира. Выпавший осадок растворен в воде, водный слой отделен от эфирного. Из первого путем подкисления было выделено 1,3 г кислоты (III) (выход 32%), т. пл. 106,5—107,5° (из воды).

После перекристаллизации из 50%-ной уксусной кислоты и из 50%-ного спирта т. пл. 110,5—111°. Найден эквивалент нейтрализации 267,1; вычислен 268,35.

Найдено %: C 53,75; 53,71; H 4,35; 4,49; S 23,81; 24,16
$C_{12}H_{12}O_3S_2$. Вычислено %: C 53,71; H 4,51; S 23,90

Из эфирного слоя возвращено 1,7 г (48%) вещества (II).

2. Раствор 2 г кислоты (III) в 30 мл 10%-ного раствора Na_2CO_3, 180 мл воды и скелетный никелевый катализатор [5], приготовленный из 70 г и 30%-ного сплава и промытый дестиллированной водой (10 раз по 500 мл), нагревались при размешивании в течение 1,5 час. при 90°. Отфильтрованный катализатор был промыт 5%-ным раствором соды; щелочной раствор вылит в соляную кислоту 1 : 1. Выделено 1,5 г кислоты (IV) (выход 94%) с т. пл. 78—78,5°. После перекристаллизации из смеси этилацетата и петролейного эфира т. пл. 83—83,5°. По литературным данным т. пл. 83—84° [6], 84—85° [7]. Найден эквивалент нейтрализации 216,1; вычислен 216,3.

Найдено %: C 66,53; 66,78; H 11,20; 11,20
$C_{12}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 66,63; H 11,19

Получение кислоты (V)

К раствору 1,8 г дитиенилметана (I) и 3 г хлорангидрида β-карбметоксипропионовой кислоты в 20 мл сухого бензола при 0° и перемешивании постепенно прибавлялся раствор 5,2 г хлорного олова в 20 мл бензола. Затем смесь перемешивалась 4 часа при комнатной температуре, разлагалась разбавленной соляной кислотой и полученный эфир омылялся при отгонке растворителя с паром. Путем длительного экстрагирования сырой кислоты водой в аппарате Сокслета было выделено 1,8 г (47,5%) кислоты (V) с т. пл. ~200°. После кристаллизации из 50%-ной уксусной кислоты и из спирта т. пл. 205—207° (сильно темнеет). Найден эквивалент нейтрализации 191,1; вычислен 190,2.

Найдено %: C 53,65; 53,64; H 4,18; 4,15; S 16,81; 16,71
$C_{17}H_{16}O_6S_2$. Вычислено %: C 53,67; H 4,24; S 16,86

Получение и гидрогенолиз кислоты (VI)

1. 4,5 г кислоты (V), 7 мл 100%-ного гидразингидрата и 50 мл диэтиленгликоля кипятились 15 мин. К охлажденному раствору прибавлено 5 г KOH, и смесь кипятилась 1,5 часа, а затем вода и избыток гидразингидрата отгонялись. После этого кипячение продолжалось еще 4 часа при 180—200°, после чего из реакционной смеси путем подкисления было выделено 2,9 г кислоты (VI) (выход 70%). После кристаллизаций из 50%-ной и 20%-ной CH_3COOH получено 2,2 г кислоты с т. пл. 106—8°. После повторной перекристаллизации из воды она плавилась при 119—119,7°. Найден эквивалент нейтрализации 174,7; вычислен 176,2.

Найдено %: C 57,58; 57,66; H 5,81; 5,80
$C_{17}H_{20}O_4S_2$ Вычислено %: C 57,93; H 5,72

2. 2 г кислоты (VI) в 20 мл 10%-ного раствора Na_2CO_3, 180 мл воды и скелетный никелевый катализатор, приготовленный из 70 г сплава, как указано выше, нагрева-

лись при размешивании ∼2 час. при 90°. В фильтрате и щелочном растворе, полученном при промывании катализатора, были обнаружены лишь следы кислоты. Поэтому никель растворен в 120 мл концентрированной HCl и раствор экстрагировался 4 раза эфиром; эфир испарялся. Выделено 0,7 г кислоты (VII) с т. пл. 104–106°; после двух перекристаллизаций из эталацетата т. пл. 118–118,7°. Согласно литературным данным [8], температура плавления ω,ω-пентадекандикарбоновой кислоты 117,5—118,6°. Найден эквивалент нейтрализации 151,1; вычислен 150,2.

Найдено %: C 68,04; 67,82; H 10,81; 10,61
$C_{17}H_{32}O_4$. Вычислено %: C 67,96; H 10,74

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22. III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Л. Гольдфарб и М. С. Кондакова, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 1131; И. С. Корсакова, Диссертация, М., 1953; Я. Л. Гольдфарб и И. С. Корсакова, ДАН 96, 283 (1954); Я. Л. Гольдфарб и Б. П. Фабричный, ДАН 100, 461 (1955).
2. G. M. Badger, H. I. Rodda, W. H. F. Sasse, J. Chem. Soc. 1954, 4162.
3. N. P. Buu-Hoi, M. Sy N. Dat Xuong, C. r. 240, 442 (1955).
4. Hyang-Minlon, J. Am. Chem. Soc. 68, 2487 (1946).
5. Синтезы органических препаратов 4, 349, М., 1953.
6. W. H. Lycan, R. Adams, J. Am. Chem. Soc. 51, 625 (1929).
7. P. Chuit, J. Hausser, Helv. 12, 463 (1929).
8. A. Kreuchunas, J. Am. Chem. Soc. 75, 3339 (1953).

О. Я. САМОЙЛОВ

О СООТНОШЕНИИ МЕЖДУ ПОДВИЖНОСТЯМИ И КОЭФФИЦИЕНТАМИ САМОДИФФУЗИИ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

В соответствии с достаточно твердо установленными представлениями о характере теплового движения частиц в жидкостях, и в частности ионов в водных растворах электролитов, поток ионов, возникающий в растворе под действием электрического поля, обусловлен тем, что среднее число активированных скачков ионов в направлении поля больше, чем в обратном направлении [1]. Пусть φ — работа, совершаемая полем при перемещении иона в направлении поля на длину $\frac{\bar{l}}{2}$ ($\bar{l}$ — расстояние между ближайшими положениями равновесия ионов в структуре раствора, средняя длина, на которую совершаются активированные скачки ионов). Работа φ совершается при перемещении иона из положения равновесия до вершины потенциального барьера, окружающего это положение равновесия. Полиссаром [2] была впервые проведена оценка величины φ для водного раствора KCl и было показано, что в случае не слишком сильных полей $\varphi \ll kT$ (k — константа Больцмана, T — абсолютная температура). При этом условии избыток числа скачков ионов в направлении поля по сравнению с числом скачков в обратном направлении [1]

$$\Delta j = \frac{1}{6}\,\frac{f}{kT}\,j\bar{l},$$

где j — среднее число скачков, совершаемых каждым ионом в 1 сек., af — сила, действующая на ион в электрическом поле (пусть градиент электрического поля равен 1 V/см). Средняя скорость движения ионов в направлении элекрического поля

$$\bar{v} = \Delta j\bar{l} = \frac{1}{6}\,\frac{f}{kT}\,j\overline{l^2}. \tag{1}$$

Коэффициент самодиффузии иона в растворе [1, 2]:

$$D = \frac{1}{6}\,j\overline{l^2}. \tag{2}$$

Из сравнения уравнений (1) и (2) видно, что с точностью до $\overline{l^2} - \bar{l}^2$ (квадрата средней квадратичной флуктуации величины l)

$$\bar{v} = \frac{f}{kT} D \tag{3}$$

и подвижность ионов $U = \bar{v}F$ (F — число Фарадея)

$$U = \frac{fF}{kT} D. \tag{4}$$

Соотношение (4) представляет собой уравнение Нернста, полученное им в 1888 г. при рассмотрении движения ионов в растворах как движения шариков в непрерывной вязкой среде. Следует отметить приближенность уравнения (4). Однако в связи с тем, что ближняя упорядоченность в расположении частиц в воде и водных растворах электролитов, повидимому, довольно значительна [3], средняя квадратичная флуктуация l может быть мала.

В ряде случаев трансляционное движение частиц в жидкостях следует рассматривать как активированные скачки двух родов [4]: скачки отдельных частиц и скачки ячеек как целого. Такой подход оказывается весьма полезным при изучении движения ионов в растворах. Действительно, при изучении самодиффузии в растворах электролитов возникает вопрос, совершает ли ион активированные скачки без сольватной оболочки или вместе с ней. Очевидно, что в растворах могут происходить скачки обоих родов. Поэтому следует учитывать как те, так и другие скачки*. Однако оказывается, что уравнение (4) остается при этом справедливым.

Активированные скачки ионов вместе с сольватной оболочкой следует, очевидно, рассматривать как скачки ячейки. Тогда согласно [4] для коэффициента самодиффузии ионов в растворах получится выражение

$$D = \frac{1}{6} (j_1 \bar{l}_1^2 + j_2 \bar{l}_2^2). \tag{5}$$

Индексы 1 и 2 относятся, соответственно, к скачкам отдельного иона и ячейки (иона вместе с сольватной оболочкой).

Средняя скорость движения иона во внешнем электрическом поле при учете скачков двух родов будет:

$$\bar{v} = \Delta j_1 \bar{l}_1 + \Delta j_2 \bar{l}_2. \tag{6}$$

Совершается ли скачок без сольватной оболочки или вместе с ней,—в электрическом поле на ион действует одна и та же сила f, в связи с чем условие $\varphi \ll kT$ [1,2] одинаково выполняется для тех и других скачков. Поэтому

$$\Delta j_1 = \frac{1}{6} \frac{f}{kT} j_1 \bar{l}_1 \quad \text{и} \quad \Delta j_2 = \frac{1}{6} \frac{f}{kT} j_2 \bar{l}_2. \tag{7}$$

Подставляя эти значения в уравнение (6), имеем

$$\bar{v} = \frac{1}{6} \frac{f}{kT} (j_1 \bar{l}_1^2 + j_2 \bar{l}_2^2).$$

Из сравнения уравнений (5) и (7) следует, что и при учете скачков ячеек как целого, соотношения (3) и (4) приближенно соблюдаются. Так как структура разбавленных водных растворов электролитов близка к структуре воды [3], то в таких растворах значения $\bar{l}_1$ и $\bar{l}_2$ близки (их можно даже принять равными). Поэтому точность уравнения (4) без учета и при учете скачков ячеек как целого одинакова.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
12. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Wirtz, Z. Naturforschung 3a, 672 (1948).
2. Milton J. Polissar, J. Chem. Phys. 6, 833 (1938).
3. О. Я. Самойлов, ЖФХ 20, 1411 (1946); Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 4, 627.
4. О. Я. Самойлов, ДАН 101, 125 (1955).

* Вовсе не предполагается, что ион прочно связан с каким-либо числом молекул воды. Термин сольватная оболочка употребляется в том смысле, что ближайшее окружение иона в растворе составляет определенное число постоянно сменяющихся молекул воды. Необходимость учета активированных скачков иона вместе с такой сольватной оболочкой вытекает из развиваемых в работе [4] представлений о механизме самодиффузии в жидкостях.

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Т-04490 Подписано к печати 6 VI 1955 г. Тираж 4125 экз. Заказ 1172
Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. 6 Печ. л. 16,44+1 вкл. Уч.-изд. л. 17,7

2-я тип. Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕЩЕНИЕ

Отделение химических наук АН СССР сообщает, что 20 июня с. г. в Москве открывается совещание по химической кинетике и реакционной способности.

Совещание должно осветить современное состояние этой области химической науки и наметить перспективы ее дальнейшего развития. Для удобства работы совещания представленные доклады предварительно опубликованы в двух изданиях: 1. Академик Н. Н. Семенов «О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности» (Изд. АН СССР, М. — Л., 1954) и 2. Сборник докладов «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности» (Изд. АН СССР, М. — Л., 1955), поэтому работа совещания в основном будет построена на кратких выступлениях участников по вопросам, поставленным на дискуссию.

Отделение химических наук АН СССР приглашает сотрудников научно-исследовательских институтов, высших учебных заведений и заводских лабораторий принять активное участие в обсуждении докладов и тем самым способствовать успешному развитию учения о химическом процессе.

Заявки на пригласительные билеты для участия в работах совещания следует направлять до 20 мая с. г. в адрес Оргкомитета (Москва, Большая Калужская 14, Отделение химических наук АН СССР, Оргкомитет совещания по химической кинетике и реакционной способности).

Отделение химических наук
Академии наук СССР

14

6 8

Цена 16 руб.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР
на 2-ое полугодие 1955 года

Название журналов	Количество номеров в полугодие	Полугодовая подписная цена
Автоматика и телемеханика	3	27
Акустический журнал	2	18
Астрономический журнал	3	27
Биохимия	3	36
Ботанический журнал	3	45
Вестник Академии наук СССР	6	48
Вестник древней истории	2	48
Вопросы языкознания	3	36
Доклады Академии наук СССР (без переплета)	18	180
Доклады Академии наук СССР (с 6 папками, коленкоровыми с тиснением)	18	192
Журнал аналитической химии	3	18
Журнал высшей нервной деятельности имени И. П. Павлова	3	45
Журнал общей биологии	3	22.50
Журнал общей химии	6	90
Журнал прикладной химии	6	63
Журнал технической физики	6	90
Журнал физической химии	6	108
Журнал экспериментальной и теоретической физики	6	72
Записки Всесоюзного минералогического общества	2	24
Зоологический журнал	3	67.50
Известия Всесоюзного географического общества	3	27
Исторический архив	3	45
Коллоидный журнал	3	22.50
Математический сборник	3	54
Микробиология	3	36
Почвоведение	6	54
Прикладная математика и механика	3	36
Природа	6	42
Советское востоковедение	3	36
Советское государство и право	4	60
Советская этнография	2	36
Успехи современной биологии	3	24
Успехи химии	4	32
Физика металлов и металловедение	3	45

Название журналов	Количество номеров в полугодие	Полугодовая подписная цена
Физиологический журнал СССР имени И. М. Сеченова	3	36
Физиология растений	3	27
Известия Академии наук СССР:		
Отделение литературы и языка	3	27
Отделение технических наук	6	90
Отделение химических наук	3	48
Серия биологическая	3	36
Серия географическая	3	27
Серия геологическая	3	45
Серия геофизическая	3	27
Серия математическая	3	27
Серия физическая	3	36
Реферативный журнал, серии:		
Астрономия и геодезия	6	45.60
Предметный указатель к серии «Астрономия и геодезия» за 1953—1954 гг.	1	32
Биология	12	180
Геология и география	6	120
Математика	6	45.60
Предметный указатель к серии «Математика» за 1953—1954 гг.	1	32
Механика	6	45.60
Предметный указатель к серии «Механика» за 1953—1954 гг.	1	32
Физика	6	120
Предметный указатель к серии «Физика» за 1954 г.	1	78
Химия	12	216
Предметный указатель к серии «Химия» за 1953 — 1954 гг.	2	100
Биологическая химия (раздел Реферативного журнала «Химия»)	12	54

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ

городскими и районными отделами «Союзпечати», отделениями и агентствами связи, магазинами «Академкнига», а также конторой «Академкнига» по адресу: Москва, Пушкинская ул., д. 23.